

硫系玻璃三阶光学非线性的研究进展

于秋爽^{1**}, 张潇予^{2*}, 张志萍¹

¹扬州大学广陵学院, 江苏 扬州 225100;

²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 硫系玻璃具有超高的非线性极化率和超短的非线性响应时间, 良好的热稳定性、化学稳定性以及易成纤成膜的特性使之成为优良的红外光学材料, 在红外光子学领域受到了广泛的关注。从玻璃组分、微晶化处理、光辐照三方面综述了硫系玻璃三阶光学非线性方面的最新研究进展, 并对现有硫系玻璃的三阶非线性研究现状进行总结与展望。

关键词 材料; 非线性; 硫系玻璃; 组分优化

中图分类号 TN253 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.080003

Research Progress of Chalcogenide Glasses with Third-Order Optical Nonlinearity

Yu Qiushuang^{1**}, Zhang Xiaoyu^{2*}, Zhang Zhiping¹

¹Guangling College, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225100, China;

²Laboratory of Infrared Materials and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China

Abstract Chalcogenide glasses have ultra-high nonlinear polarizability and ultra-short nonlinear response time. Because of excellent thermal stability, chemical stability, and fiber forming properties, chalcogenide glasses have attracted extensive attention in the field of infrared photonics. In this paper, the latest research progress of the third-order optical nonlinear properties of chalcogenide glasses is reviewed in terms of glass composition, microcrystalline treatment, and light irradiation. The current research status of the third-order optical nonlinear properties of chalcogenide glasses is summarized and prospected.

Key words materials; nonlinearity; chalcogenide glasses; component optimization

OCIS codes 160.2750; 160.4330; 190.4400

1 引言

全光开关是全光通信网中的重要组成部分, 一般利用材料的光学克尔(Kerr)效应, 即介质在强光场作用下折射率发生变化的原理而制备。全光开关设备需要满足低开关功率、超短响应时间、低损耗和低噪声、小型化且易于集成等要求。

传统的石英玻璃被拉制成光纤后具有极低的损耗, 因此通常被视为非线性光学器件的合适选材。但由于纯石英玻璃在通信波段的非线性折射率太小(约为 $10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$), 为了获取理想的光学非线性效

应需要很长的光纤^[1]。

硫系玻璃是以硫族元素 S, Se, Te 为基础, 并在此基础上引入 Ge, As, Sb, Ga 等元素熔融得到的无定形材料^[2-4], 同样具有优秀的成膜成纤能力。更重要的是, 硫系玻璃具有超高的非线性折射率(是纯石英玻璃的 100~1000 倍)和超快的响应时间(达到亚皮秒量级), 而且其优秀的中远红外透过性能使其成为红外非线性光学器件的理想材料之一。此外, 硫系玻璃还可以通过加入稀土离子或过渡金属元素等改变热性能、机械性能以及光学性能等各种物理性质, 以期在相应的器件上获得更好的表现^[5-6]。所

收稿日期: 2018-01-23; 修回日期: 2018-02-10; 录用日期: 2018-03-07

基金项目: 江苏省“青蓝工程”、江苏省教育厅高校自然科学基金(14KJB430025)

* E-mail: yuer515@126.com; ** E-mail: autumnhappy@163.com

以,对硫系玻璃非线性光学特性的研究主要集中在优化玻璃成分的配比或不断尝试引入新元素,以期获得更高的非线性折射率、更快的响应时间、较低的双声子吸收等性能,硫系玻璃这些优越的性能使其可以满足全光开关的多种要求。一系列研究也发现热处理、激光辐射等处理方式都对硫系玻璃的三阶非线性产生影响。

本文综述了硫系玻璃三阶非线性光学特性的研究历程,着重讨论了硫系玻璃的化学组分对其非线性性能的影响,归纳和总结了目前研究存在的问题,展望了该领域未来的发展趋势。

2 三阶非线性光学原理

当强光照射到介质时,介质表面的电子云发生畸变,其电极化率 P 不仅与电场强度 E 的一次项有关,而且与其二次项及更高次项有关。介质的极化强度 P 与电场强度 E 的关系为^[7]

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} \vdots \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots], \quad (1)$$

式中: ϵ_0 是介电常数, $\chi^{(1)}$ 是线性极化率, $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别是二阶、三阶非线性极化率。玻璃具有各向同性的特点,二阶非线性效应理论上可以忽略,因此非线性效应主要取决于三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 。在大多数情况下,三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为一个正值,包含一个实部和一个虚部,所以总的折射率 n 可以简单表述为线性部分以及非线性部分的和,即

$$n = n_0 + I \cdot n_2, \quad (2)$$

式中: n_0 为线性折射率, I 为光强, n_2 为非线性折射率^[8]。

常用测量硫系玻璃非线性折射率的方法有 Z 扫描、光学克尔快门(OKS)、三阶谐波产生(THG)、简并四波混频(DFWM)、Mach-Zehnder 干涉测定等^[9]。不同的测量方法在不同的波长下测得的非线性折射率并不相同,它们的测量精度会受到测量波长、脉冲能量、材料状态等条件的限制。总体而言,四波混频法和 Z 扫描法操作简单,测量结果较为准确,但四波混频法具有装置复杂、测试灵敏度低或无法判定非线性系数正负等缺点,所以近年来研究人员多使用基于非线性测量的 Z 扫描技术来测量非线性折射率^[10]。除此之外,为了更快评估硫系玻璃的非线性折射率,还可以通过线性折射率 n_0 来预测硫系玻璃的非线性折射率 n_2 。在匀质玻璃中,根据半经验米勒公式,可以推算出三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和三阶非线性折射率 n_2 :

$$\chi^{(3)} = \left(\frac{n_0^2 - 1}{4\pi} \right)^4 \times 10^{-10} [\text{esu}], \quad (3)$$

$$n_2 = 4.27 \times 10^{-16} \times \frac{(n_0^2 - 1)^4}{n_0^2} [\text{cm}^2/\text{W}]. \quad (4)$$

从(3)式和(4)式可以推断,通常具有较大线性折射率的玻璃,其三阶非线性极化率也较大,从而具有较大的非线性折射率 n_2 。Quémar 等^[11]以 $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ 二阶系统展开分析得到随着 Se 元素的减少,非线性折射率 n_2 在下降。当 x 从 5 增加到 20 时非线性折射率 n_2 增大 25%,当 x 从 4 增大到 25 时线性系数增大 2%,这进一步证实了实验结果与米勒公式对三阶非线性极化率的估计一致。

对于玻璃材料来说,超快三阶非线性光学效应来源于强电场诱导下的电子云的变形和原子核的位移。前者取决于电子绕核运动的周期,约短于 10 fs,一旦电场不存在,非线性光学效应应立即消失;后者则取决于被电场激励的晶格振动的衰减时间,其响应时间略长些,为 100 fs~10 ps,但因其质量相对较大,对于光频电场引起的非线性光学效应的贡献并不显著,这种影响比电子云变形的影响小得多^[12]。

3 组分对硫系玻璃三阶非线性的影响

3.1 含砷的硫系玻璃

3.1.1 As-S-Se 硫系玻璃

在各种类型的硫系玻璃中, As_2S_3 是非线性折射率 n_2 最高的材料之一且制备成为器件的损耗较低^[13]。受双声子吸收的影响,用不同方法在不同波段测得的非线性折射率有所不同。1993 年, Kobayashi 等^[14]在 2.1 μm 处用三次谐波产生的方法得到 As_2S_3 的三阶非线性折射率为 $25 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。1998 年, Sektala 等^[15]用 Z 扫描在 1.06 μm 处测得 As_2S_3 的非线性折射率约为 $2.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。

为了获得更大的三阶非线性系数,常用极化率更大的 Se 来替换 S 形成 As_2Se_3 玻璃,研究发现随着 Se 元素的增加,非线性折射率 n_2 也在增大。实验中得到大部分 Se 基玻璃的非线性大于 S 基玻璃。1997 年, Hirohisa 等^[16]用 THG 方法研究 $\text{As}_{40}\text{S}_{57}\text{Se}_3$ 、 As_2S_3 和 As_2Se_3 的非线性性质,发现 $\text{As}_{40}\text{S}_{57}\text{Se}_3$ 具有最高的三阶非线性极化率,为 $1.4 \times 10^{-11} \text{ esu}$,并指出在硫系玻璃中增加 Se 的含量是一种有效提高非线性的方法。1999 年, Cardinal 等^[17]用 Z 扫描技术在 1.6 μm 处测得用 Se

代替 S 的 As-S-Se 三元体系的光学非线性是石英玻璃的 400 倍 ($As_{24}S_{38}Se_{38}$), Se 的引入对带隙有一定影响,并推测大的非线性是由同极键 Se—Se 键引起的。2002 年,Harbold 等^[18]在研究波长为 1.25 μm 和 1.55 μm 的 As-S-Se 三元系统时发现,用 Se 代替 S 时,非线性折射率呈单调递增趋势, As_2Se_3 玻璃在 1.25 μm 和 1.55 μm 处的非线性折射率达到 $30 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 和 $23 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$,并在 $h\nu/E_g=0.45$ (h 为普朗克常量, ν 为光波频率, E_g 为带隙) 时样品的非线性折射率 n_2 和品质因数(FOM)都有一个峰值出现,所以当制作一个给定波长的全光开关时,可以选择 $h\nu/E_g \sim 0.45$ 来获取大的非线性性能以满足实验需求。2015 年,Emma 等^[19]研究了 1550 nm 波长处 $xAs_{40}Se_{60}-(1-x)As_{40}S_{60}$ 的非线性折射率 n_2 ,随着 S 元素不断被 Se 元素代替,非线性折射率 n_2 从 $2.3 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 上升至 $10.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。从 $As_{40}S_{60}$ 逐渐变成 $As_{40}Se_{30}S_{30}$ (即 $x=0 \sim 50$),富硫区的 n_2 变化较慢,从 $2.3 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 上升至 $4.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$,但是当 Se 含量增加组分逐渐变成 $As_{40}Se_{60}$ 时(即 $x=100$), n_2 变化速率增大,达到 $10.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。通过研究发现 n_2 与 x 之间不是直线关系,而是符合二阶多项式方程。

3.1.2 As 基硫系玻璃中引入重、贵金属元素

2004, Ogusu 等^[20]在 As_2Se_3 硫系玻璃中掺入 Ag 形成 $Ag_x(As_{0.4}Se_{0.6})_{100-x}$ 体系,发现随着 Ag 的引入,玻璃的硬度提高,在没有引起相应非线性吸收增加的同时非线性折射率有一定的提高。Ag 掺杂量为 $x=20$ 时非线性折射率是未掺杂时的 2 倍左右,随着入射光强度的不同非线性折射率是 Si 基玻璃的 2000~27000 倍,在波长 1.05 μm 处最大达到 $809 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。2009 年, Ogusu 等^[21]在 As_2Se_3 中掺杂 Cu 和 Ag 后发现有效非线性折射率与有效非线性吸收率随着脉冲宽度线性增长,这意味着与 As_2Se_3 相同,掺杂后的两种玻璃中存在一种累积非线性,并且掺杂后的累积非线性大于未掺杂的 As_2Se_3 玻璃。

3.2 Ge 基硫系玻璃

人与自然和谐发展是人类生存发展的永恒主题,而具有剧毒性的 As 基硫系玻璃与这一主题相违背。所以研究人员在不断尝试用一种相对安全的元素来代替 As。As 基硫系玻璃虽然具有高红外透过率和高折射率等优点,但其机械强度低,化学稳定性差,并且大部分在 1.3 μm 和 1.55 μm 通信波段受

到非线性光学吸收的影响。为了改善这种情况,可以在 As 基玻璃中引入 Ge 元素。研究发现随着 Ge 元素含量的增加,玻璃的密度、硬度和化学稳定性增加,膨胀系数减小,本征吸收限向长波方向移动,并且 Ge 的引入可以改善 As 基和 Se 基玻璃成玻能力差和转移温度低等缺点^[22]。高极化率 Se 的引入同样可使 Ge 基玻璃获得更高的非线性。

3.2.1 Ge-As-S/Se/Te 硫系玻璃

1998 年, Smektala 等^[15]在 1.06 μm 处用 Z 扫描测得 $GeSe_4$ 非线性折射率为 $8.0 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$,是 As_2S_3 的 3 倍,具有两个弧电子对的 Se 比 S 具有更大的能量。而 $Ge_{10}As_{10}Se_{80}$ 的非线性折射率则为 $10.2 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$,是 As_2S_3 的 4 倍,由此可得用 As 代替 Ge 可使非线性有一定的提高。2000 年, Smektala 等^[23]在 Ge-Se 二元体系中引入 As,在实验中发现随着 As 的引入非线性折射率增大, $Ge_{10}As_{10}Se_{80}$ 受入射强度影响,在 1.064 μm 处达到最大值,为 $22 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。2004 年, Boudebs 等^[24]在 Ge-As-Se 中引入不同含量的 Te,研究得到玻璃在 1.06 μm 和 1.55 μm 处的非线性折射率达到 $20 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 和 $13.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, Se 和 Te 的引入可以使三阶非线性系数提高 3~5 倍。

3.2.2 Ge-Sb-S/Se/Te 硫系玻璃

2006 年, Petit 等^[25]通过实验指出,在 Ge 基硫系玻璃系统 $x(GeS_2)-(1-x)(Sb_2S_3)$ 中, Sb_2S_3 的成分从 10% 增加到 40% 时, 1064 nm 波长处非线性折射率 n_2 从 $1.84 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 增加到 $7.42 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, 约为 Si 基玻璃的 246 倍,并认为非线性系数的增加是由于 Sb_2S_3 单元的增加引起的。2007 年, Petit 等^[26]在掺 Sb 元素的 Ge 基硫系玻璃 Ge-Sb-S-Se 中讨论了 Se 的引入对系统的积极影响,非线性折射率 n_2 达到 Si 基玻璃的 350 倍左右。2009 年, Petit 等^[27]又在相同的系统 Ge-Sb-S-Se 中通过改变 Ge/Se 和 Ge/Sb 配比在 $Ge_{16}Sb_{14}Se_{70}$ 中得到的非线性折射率 n_2 是石英系玻璃的 500 倍左右,发现 Ge/Se 比例上升时 n_2 增大, Ge/Sb 比例增大时 n_2 减小。2008 年, Chu 等^[28]在 Ge-S 二元体系中引入 Sb_2S_3 , 得到 $0.70(GeS_2)-0.30(Sb_2S_3)$ 的三阶非线性极化率在 820 nm 处为 $1.8 \times 10^{-12} \text{ esu}$, 超过 GeS_2 玻璃的 3 倍,并指出 $[Sb_2S_3]$ 结构中具有超高极化率的 Sb 对非线性的提高具有决定性的作用。2014 年, Sharma 等^[29]研究了 Te 对 Ge-Se-Sb 硫系玻璃的影响,发现随着 Te 逐渐代替 Ge, 三阶非线性极化率逐渐变大,最高可达 $4.01 \times 10^{-10} \text{ esu}$ 。2015

年,Chen 等^[30]报道了 Ge-Sb-Se 系列玻璃分别在 1550,2000,2500 nm 波长处的非线性相关系数,其中 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{70}$ 组分在 2000 nm 处的 $n_2 = 16.72 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$,转变温度 T_g 在该系列玻璃中最高为 216.5 °C,且在三个波段的品质因数 FOM 均大于 5,很有潜力应用于全光开关。2016 年,Yang 等^[31]通过实验发现 Ga-Sb-S 硫系玻璃具有良好的热稳定性,同时透明区域较宽,约为 0.8~14 μm ,且在 1~12 μm 波段有较高的透过率(大于 56%),这使其成为热成像的主要候选材料之一;同时,在 1.55 μm 处非线性折射率 n_2 约为 $12.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$,表明该材料在非线性光学中也有很好的应用前景。

3.2.3 Ge-Sn-S/Se 硫系玻璃

2015 年,Qiao 等^[32]研究了 $\text{Ge}_{15}\text{Sn}_x\text{Se}_{85-x}$ 三元硫系玻璃在 3 μm 和 3.5 μm 波长处的三阶非线性折射率 n_2 ,发现因为羟基(—OH)的存在,3 μm 处出现杂质吸收,导致该波长处 n_2 的值变低,而目前制备硫系玻璃的原料不适合通过蒸馏的方式净化,所以尽量避免在 3 μm 处进行信号传输。随着离子极化率较大的 Sn 的加入,出现了 Sn—Sn 同极性键,在 3 μm 和 3.5 μm 波长处平均配位数为 2.63 的 $\text{Ge}_{15}\text{Sn}_{18}\text{Se}_{67}$ 的 n_2 分别可以达到 $6.37 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 和 $2.43 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$,后者是 As_2Se_3 玻璃的 2 倍,在中红外范围具有良好的应用潜质。2016 年,Qiao 等^[33]又进行了 $\text{Ge}_{20}\text{Sn}_x\text{Se}_{80-x}$ 系列硫系玻璃的研究,在 3 μm 和 3.5 μm 波长处最大的 n_2 值分别为 $8.09 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 和 $1.41 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$,在 3 μm 波长处 n_2 值有所提高。2016 年,Huang 等^[34]首次研究了在中红外 3.3 μm 波长处 Ge-Sn-S 系列硫系玻璃的 n_2 值及玻璃形成区, n_2 数量级为 $10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$,通过对比三个系列的样品(分别控制 Sn、S、Ge 不变),A 系列(Sn 不变)中 n_2 值随着 S 含量的增加而变大,B 系列(S 不变)中 n_2 值随着 Sn 含量的增加而变大,C 系列(Ge 不变)中 n_2 值没有明显变化,说明 Sn 相关的结构单元对 n_2 值的影响与 S 相似,并且二者的影响都大于 Ge, n_2 值最大的样品就是 Ge 含量最小的玻璃,同时减少 Ge 的含量也降低了玻璃的制作成本。Ge-Sn-S 系列硫系玻璃的 n_2 值较小是因为色散特性。由于光学带能很大,该组玻璃在中红外波段没有非线性吸收,也就是说非线性吸收系数为 0,所以品质因数会无限大,因此在非线性光学器件方面有很大的应用潜能。

3.2.4 Ge-Ga/In-CdS 硫系玻璃

GeS_2 硫系玻璃具有优良的热稳定性和化学稳

定性,同时在可见光区域具有较高的透过率,在 GeS_2 基玻璃中引入 Ga 与 CdS 的玻璃同样具有优良的热稳定性和化学稳定性,其中 CdS 中的 S 可以补偿 S 的不足,Cd²⁺ 则起到了电荷补偿的作用^[12]。

2010 年,Hou 等^[35]在 $[4(1-x)/5]\text{GeS}_2 - [(1-x)/5]\text{Ga}_2\text{S}_3 - x\text{CdS}$ 中保持 GeS_2 与 Ga_2S_3 的比例一致,讨论 CdS 的引入对非线性的影响。研究发现随着 CdS 的引入,非线性系数先增大后减小。2004 年,Wang 等^[36]发现 $90\text{GeS}_2 - 5\text{Ga}_2\text{S}_3 - 5\text{CdS}$ 在 820 nm 处三阶非线性极化率最大达到 $1.0 \times 10^{-12} \text{ esu}$,具有良好的化学和热稳定性,与 As 基玻璃相比,它具有低毒性的特点。优异的非线性性能和超快的响应时间更使其在全光开关上有良好的应用前景。2007 年,Dong 等^[37]在 GeS_2 中引入 In_2S_3 来替换常用的 Ga_2S_3 ,在 820 nm 处三阶非线性极化率达到 $2.7 \times 10^{-13} \text{ esu}$,并观察到随着 In 元素的增加,三阶非线性极化率下降。

3.2.5 Ge 基硫系玻璃中引入贵、重金属元素

2014 年,Qu 等^[38]在 Ge 基玻璃中引入 Pb 形成 Ge-S-Pb 系统,发现 Pb 的最大掺杂量达到 23%,Pb 的引入使成玻能力下降,部分微晶玻璃的形成使硬度等机械性能提升,并且 Ge-S-Pb 系统具有优异的红外透过性,使其在红外光学设备的应用中具有良好的应用前景。2014 年,Ren 等^[39]在 Ge-Ga-S 系统中引入 Ag 和 AgX (X 为 Cl, Br, I),发现 $[\text{GeS}_{(4-n/2)}\text{Cl}(\text{Br},\text{I})_n]$ 结构对玻璃三阶非线性起到的积极作用恰好平衡引入 AgX 后带来的消极作用,而在系统中引入 15.5% 左右的 Ag 的硫系玻璃容易制备且具有优良的透明度,可以优化系统组分的配比来获得更大的三阶非线性。2015 年,Chen 等^[40]制备了 Ge-Ga-S 掺杂 Au 元素的一系列玻璃,对之前的实验体系进行完善,分别为 $(100-x)(\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65})-x\text{Au}$ ($x=0,0.5,2,5,7.5,10$,记作 GGS-Au0,0.5,2,7.5,10),得到了如下结论:Au 元素的掺杂可以改良玻璃的网络结构,不会改变玻璃的主要框架,并且可以提高线性和非线性折射率(表 1)。利用拉曼光谱分析,因为 Ga 和 Au 具有相似的原子半径($r_{\text{Ga}}=0.126 \text{ nm}$, $r_{\text{Au}}=0.134 \text{ nm}$)和电负性($\chi_{\text{Ga}}=1.8$, $\chi_{\text{Au}}=1.6$),所以在 Au 原子的作用下,部分 $\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})-\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_3$ 单元和共边 $[\text{GaS}_4]-[\text{GeS}_4]$ 四面体单元转化为共边的 $[\text{GaS}_4]$ 四面体,聚合在 Au 的周围,Au 起到了 $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 晶相成核剂的作用。随着 Au 元素含量的增加,在 800 nm 波长处三阶非线性折射率从 $11.0 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$

提高至 $18.3 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$, 同时品质因数也从 4.9 上升至 7.2。2017 年, Zhang 等^[41] 在 $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ 玻璃中加入了 Cu 元素, 发现加入 Cu 元素之后, 玻璃的热稳定性和机械性能有了显著的提高, 并研究了 1550 nm 处的三阶非线性光学性质, 发现加入 Cu 元素之后最大的 n_2 值比之前提高了 50%, 达到了 $1.48 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$, 非线性吸收很低, 所以品质因数也有显著提高, 这表明该材料在非线性和光学器件方面有很大的应用潜力。

表 1 掺杂 Au 和 Cu 金属的硫系玻璃的三阶非线性系数^[40-41]

Table 1 Third-order nonlinear coefficients of chalcogenide glasses doped with Au and Cu^[40-41]

Sample No.	n_2 at 800 nm / ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)	Sample No.	n_2 at 1500 nm / ($10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)
GGs-Au0	11.0	GGs-Cu0	1.7
GGs-Au0.5	12.0	GGs-Cu01	14.8
GGs-Au2	14.3	GGs-Cu02	2.5
GGs-Au5	15.7	GGs-Cu03	7.7
GGs-Au7.5	16.3		
GGs-Au10	18.3		

3.2.6 Ge 基硫系玻璃中引入卤素

硫系玻璃具有很强的共价键特性, 而卤化物玻璃有很强的离子键特性, 两者结合有可能融合硫系玻璃和卤化物玻璃的优点, 大大扩展玻璃形成范围, 同时提高玻璃形成能力。

2006 年, Tao 等^[42] 制备了 $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ 系列硫卤玻璃, 得到了玻璃的形成区, 发现 $0.8\text{GeSe}_2\text{-}0.1\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}0.1\text{CdI}_2$ 具有最佳的热稳定性和较宽的透明波长范围, 在 820 nm 处三阶非线性极化率达到 $2.0 \times 10^{-13} \text{ esu}$, 非线性折射率达到了 $7.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$, 使其在光学设备中有良好的应用前景。2007 年, Mao 等^[43] 在 Ge-In-S 引入卤素 CsI 形成 $\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ 系统, 得到的三阶光学非线性极化率达到 $5.12 \times 10^{-13} \text{ esu}$ 。2008 年, Xu 等^[44] 优化 $\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$ 配比, $71.25\text{GeSe}_2\text{-}23.75\text{In}_2\text{Se}_3\text{-}5\text{CsI}$ 在 1064 nm 处得到更大的三阶非线性极化率 $10.07 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 和三阶非线性折射率 $6.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。2010 年, Fedus 等^[45] 在 Ge-Sb 系统中引入卤素 CsI 来扩大带隙和降低吸收, 并通过实验数据分析进一步确认了非线性折射率 n_2 与线性折射率 n_0 随着 $h\nu/E_g$ 值的增大而增大。卤素的引入使得成玻范围变大, 同时也降低了玻璃的转变温度。2017 年, Zhang 等^[46] 在 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ 玻璃中加入 CsCl, 研究了 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ 系列三阶非线性性质, 玻璃的形成区有了显著改善, 可以加入物

质的量分数为 65% 的 CsCl 形成硫卤玻璃, 有效改善了玻璃的晶化现象, 随着 CsCl 物质的量分数的增加, 双光子吸收系数变小, 红外透过性能提升, 在 1030 nm 处 n_2 值为 $1.1 \times 10^{-14} \sim 11.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。因为 CsCl 对水比较敏感且原材料中含有水, 所以当物质的量分数超过 40% 之后可以形成玻璃但机械性能较差, 而且杂质吸收也比较明显。虽然 n_2 值没有随着 CsCl 含量的增加而增加, 但玻璃的形成区有了显著改善。

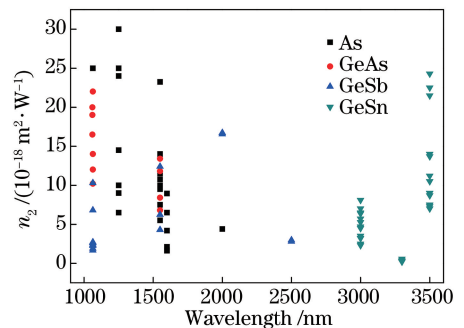


图 1 不同种类硫系玻璃的三阶非线性系数

Fig. 1 Third-order nonlinear coefficients of different kinds of chalcogenide glasses

玻璃样品在不同波长处的三阶非线性系数不同, 根据波长分析不同硫系玻璃的三阶非线性系数发现: As 基玻璃虽然对环境有一定影响, 但是因为其较大的三阶非线性系数具有不可替代的优势; GeAs 硫系玻璃在非线性质方面比较稳定, 可以改善玻璃的机械性能; GeSb 玻璃在品质因数和透过性等方面具有积极作用; GeSn 玻璃在中红外波段具有较大的优势。

3.3 其他玻璃组分

除了常见的 As 基和 Ge 基玻璃, 还有一部分硫系玻璃因具有某些优异的特性而引起人们的关注。

1998 年, Zhou 等^[47] 用 Z 扫描方法测得了 532 nm 处 $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 二元系统和 $\text{MS-L}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (MS 为 Ag_2S 和 Na_2S) 三元系统的非线性吸收系数 n_2 和双光子吸收系数 β 。研究发现 $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 系统中 β 约为 $40 \text{ cm}/\text{GW}$, 并不随 La_2S_3 成分的变化而改变, n_2 随着 La_2S_3 含量的增加而增大; 在 $\text{MS-L}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 系统中, β 和 n_2 随着 Ag_2S 或 Na_2S 成分的增加而增大或减小。研究指出, 由于 Ga-La-S 玻璃具有大的双光子吸收系数 β , 这使其在光学限制的设备中具有有良好的应用前景。2003 年, Requejo-Isidro 等^[48] 研究发现在 1.20 μm 和 1.52 μm 处, Ga-La-S 玻璃具有较小的非线性吸收和

较大的非线性折射率,其较高的品质因数使其在通信波段全光开关基础材料中的应用有一定的前景。2016年,Sun等^[49]研究了 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_x\text{Se}_{80-x}$ ($x=0,5,10,20,30,60,70$)系列玻璃在 $3.1\ \mu\text{m}$ 处的非线性光学特性,解决了高Te含量玻璃容易出现晶化的问题。发现随着Te含量的增加,带隙值不断变小, n_2 值逐渐变大,样品 $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{30}\text{Se}_{50}$ 的 n_2 值达到了 $(8.2\pm 1.2)\times 10^{-18}\ \text{m}^2/\text{W}$ 。虽然在Te含量值高达70时没有出现晶化现象,但是透过率下降很多。

4 微晶玻璃

玻璃微晶化是提高硫系玻璃性能的另一途径。为了改善硫系玻璃较差的热机械性能,研究人员加入合适的成核剂(Au,Ag等)后经微晶化处理,使玻璃内部析出尺寸为纳米量级且均匀分布的晶相,可以很好地改善玻璃热机械性能,提升玻璃的线性、非线性性能。目前,这一技术已经成为硫系玻璃研究重点之一。

2011年,Lin等^[50]基于成核率曲线的相关知识制成可控析晶的含 $\beta\text{-GeS}_2$ 晶粒的 $90\text{GeS}_2\text{-}10\text{Ga}_2\text{S}_3$ (G_{10})微晶玻璃。通过Z扫描技术研究了在能量接近半光学带隙的不同激光的激发下,玻璃的频谱特性和析晶特性与光学非线性参数之间的高相关性。在 $466\ ^\circ\text{C}$ 下热处理40 h后,玻璃的最大品质因数约为11.64。这种微晶玻璃在平面波导集成技术中的适用性使其在光学集成电路的基础应用中极具吸引力。2013年,Chen等^[51]研究了 $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$ 和相同组分的0.5% (质量分数)Au掺杂的GGS玻璃(GGS-Au-0),在 T_g 以下 $10\ ^\circ\text{C}$ 进行热处理,GGS玻璃处理64 h,Au掺杂玻璃处理时间分别为9,18,36,72 h(标记为GGS-Au-9,18,36,72)。通过X射线衍射(XRD)、拉曼光谱和扫描电子显微镜(SEM)分析可得:热处理产生 $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 晶相,Au离子作为成核剂,明显影响了硫系玻璃的结晶进程,被特定结构的S—Ga键环绕(表2)。GGS-Au-9的 n_2 值在800 nm波长处为 $2.4\times 10^{-17}\ \text{m}^2/\text{W}$,是GGS-Au-0的两倍。2016,Huang等^[52]研究了热处理后Ge—Sn—Se玻璃在1550 nm波长处的光学特性,经过 T_g 以下 $50\ ^\circ\text{C}$ 热处理3,6,12,18,30 h,得到样品GSS-0,3,6,12,18,30,利用XRD分析晶体的 GeSe_2 和 SnSe_2 衍射峰,通过SEM观察纳米晶体的尺寸和数量随着热处理时间的增长而增大。GSS-6样品的 n_2 值为 $5.319\times 10^{-16}\ \text{m}^2/\text{W}$ (表2),几乎比未进行热处理的GSS-0玻璃提升了一个数量级,且品质因数提高到13.2。纳米晶体的尺寸和数量影响了玻璃光学特性。

表2 微晶处理硫系玻璃的三阶非线性系数^[51-52]

Table 2 Third-order nonlinear coefficients of chalcogenide glasses after microcrystalline treatment^[51-52]

Sample No.	n_2 at 800 nm / ($10^{-18}\ \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)	Sample No.	n_2 at 1500 nm / ($10^{-18}\ \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)
GGS-Au-0	12	GGS-0	60.0
GGS-Au-9	24	GGS-3	272.2
GGS-Au-18	18	GGS-6	531.9
GGS-Au-36	16	GGS-12	432.5

5 光辐照

除了组分优化和热处理可以提高硫系玻璃的非线性外,光辐照也可以对玻璃的非线性产生一定的影响。

2006年,Xiang等^[53]实验发现Ge—S—Ga—Cd玻璃经过长时间激光辐照,玻璃的三阶非线性不断提高直到饱和。研究表明,由于激光偏振的影响这种非线性的提高是各向异性的。根据共价键变换对模型(IVAPS),光学非线性的提高是由于光诱导出现价态变化对定向改变,实验中把这种光辐照改变光学非线性的现象理解为IVAPS因子重新排列的过程,当所有可利用的IVAPS因子达到平衡时,硫系玻璃的光学非线性达到饱和。这种现象并不稳定。2007年,Zhang等^[54]研究发现 As_2S_3 玻璃在飞秒激光或连续波激光辐照下都发生了光暗化现象,但由光暗化而产生的非线性的改变是相反的,飞秒激光辐照使非线性折射率 n_2 上升50%,而亚带隙连续波激光辐照使 n_2 下降60%。因而推断可得可以通过不同激光的辐照来改变硫系玻璃的非线性,进而增加硫系玻璃光学应用的可能性。

6 结束语

分别从组分优化、微晶处理和光辐照三方面对高非线性硫系玻璃的研究进展进行综述。首先对基本的As/Ge—S/Se二元系统和复杂的Ge/Ga—As/Sb/In—S/S/Te等三元系统的非线性性能的变化趋势进行总结归纳,发现As—Se基玻璃具有较大的三阶非线性和非线性折射率,Ge基玻璃可以改善As基和Se基玻璃成玻能力差和转变温度低等缺点,Te基玻璃则具有最高的红外透过范围,理论上可达到 $25\ \mu\text{m}$,但Te基玻璃具有较大的非线性吸收,不适用于全光开关,因此几乎没有对纯Te基玻璃的三阶非线性研究。通过引入高极化率的As,Sb,Te等元素提高非线性性质的同时,给硫系玻璃带来成玻困难、抗析晶能力弱、玻璃转变温度低、高本征吸

收等缺点。此外,加入贵金属,引入卤素形成硫卤玻璃,掺杂稀土离子,光、热后期处理等方式也会对硫系玻璃的非线性带来一定影响,拓宽了硫系玻璃的应用。近年来,微晶玻璃成为研究的热点,通过成核剂的引入和热处理使玻璃具有更大的非线性折射率,也可以探讨同时掺杂稀土离子和贵金属对非线性折射率的影响。

致谢 感谢宁波大学红外材料及器件实验室陈飞飞老师对作者的悉心指导。

参 考 文 献

- [1] Tikhomirov V K, Tikhomirova S A. On the mechanism of non-linear optical attenuation at 1.3-1.5 μm in arsenic sulfide and tellurium oxide glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 284: 193-197.
- [2] Zakery A, Elliott S R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330(1): 1-12.
- [3] Cheng J W, Chen F F, Dai S X, *et al.* Study on spectroscopy and third-order optical nonlinear characteristics of Ag-nanoparticles embedded bismuthate glass [J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2013, 33(6): 1642-1646.
成俊雯, 陈飞飞, 戴世勋, 等. 纳米银颗粒掺杂铋酸盐玻璃的光谱与三阶非线性光学特性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(6): 1642-1646.
- [4] Cheng J W, Chen F F, Dai S X, *et al.* Vitreous network formation and optical characteristics of glasses within Bi_2O_3 - B_2O_3 binary system [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(4): 475-479.
成俊雯, 陈飞飞, 戴世勋, 等. Bi_2O_3 - B_2O_3 二元系统玻璃的网络结构形成与光学性能研究 [J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(4): 475-479.
- [5] Stronski A, Paiuk O, Gudymenko A, *et al.* Effect of doping by transitional elements on properties of chalcogenide glasses [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(6): 7543-7548.
- [6] Liu Z J, Bian J Y, Huang Y, *et al.* Research progress on rare earth ions doped chalcogenide fiber for mid-infrared luminescence [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(2): 020003.
刘自军, 卞俊轶, 黄炎, 等. 稀土掺杂硫系光纤中红外发光的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(2): 020003.
- [7] Sun L H, Wang X S, Zhu Q D, *et al.* Advance on the exploration and evaluation of highly nonlinear chalcogenide glasses [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(2): 020001.
孙礼红, 王训四, 祝清德, 等. 高非线性硫系玻璃开发及其理论研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(2): 020001.
- [8] Shi C Z, Liao Y B, Liao S R. Nonlinear properties of chalcogenide fibers and their application to all-optical switching [J]. *Laser Journal*, 2001, 22(5): 1-4.
施纯峥, 廖延彪, 赖淑蓉. 硫系光纤的非线性特性及其在全光开关上的应用 [J]. *激光杂志*, 2001, 22(5): 1-4.
- [9] Wang X F, Zhao X J, Xue J Q, *et al.* Research progress in third-order nonlinear optical glasses [J]. *Materials Review*, 2003, 17(1): 27-29.
王学锋, 赵修建, 薛建强, 等. 三阶非线性光学玻璃研究进展 [J]. *材料导报*, 2003, 17(1): 27-29.
- [10] Chen F F, Dai S X, Xu T F, *et al.* Research progress in third-order nonlinear properties of nonresonant-type optical glasses [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, 29(e1): 5-11.
陈飞飞, 戴世勋, 徐铁峰, 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(e1): 5-11.
- [11] Quémard C, Smektala F, Couderc V, *et al.* Chalcogenide glasses with high nonlinear optical properties for telecommunications [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001, 62(8): 1435-1440.
- [12] Gu S X, Ma Z J, Zhao X J. Refractive index and third-order nonlinear optical properties of GeS_2 - Ga_2S_3 - CdS glasses [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(11): 1311-1314.
顾少轩, 马志军, 赵修建. GeS_2 - Ga_2S_3 - CdS 玻璃的折射率与三阶非线性光学性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(11): 1311-1314.
- [13] Liu S, Tang J Z, Liu Z J, *et al.* Fabrication and properties of low-loss chalcogenide optical fiber based on the extrusion method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(10): 1006002.
刘硕, 唐俊州, 刘自军, 等. 低损耗硫系玻璃光纤的挤压制备及其性能研究 [J]. *光学学报*, 2016, 36(10): 1006002.
- [14] Kobayashi H, Kanbara H, Koga M, *et al.* Third-order nonlinear optical properties of As_2S_3

- chalcogenide glass [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 74(6): 3683-3687.
- [15] Smektala F, Quemard C, Leneindre L, *et al.* Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 239: 139-142.
- [16] Kanbara H, Fujiwara S, Tanaka K, *et al.* Third-order nonlinear optical properties of chalcogenide glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(8): 925-927.
- [17] Cardinal T, Richardson K A, Shim H, *et al.* Non-linear optical properties of chalcogenide glasses in the system As-S-Se [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 256: 353-360.
- [18] Harbold J M, Ilday F O, Wise F W, *et al.* Highly nonlinear As-S-Se glasses for all-optical switching [J]. *Optics Letters*, 2002, 27(2): 119-121.
- [19] Barney E R, Abdel-Moneim N S, Towey J J, *et al.* Correlating structure with non-linear optical properties in $x\text{As}_{40}\text{Se}_{60} \cdot (1-x)\text{As}_{10}\text{S}_{60}$ glasses [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(9): 6314-6327.
- [20] Ogusu K, Yamasaki J, Maeda S, *et al.* Linear and nonlinear optical properties of Ag-As-Se chalcogenide glasses for all-optical switching[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(3): 265-267.
- [21] Ogusu K, Shinkawa K. Optical nonlinearities in As_2Se_3 chalcogenide glasses doped with Cu and Ag for pulse durations on the order of nanoseconds[J]. *Optics Express*, 2009, 17(10): 8165-8172.
- [22] Gopinath J T, Soljacic 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): 6931-6933.
- [23] 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: 232-237.
- [24] Boudebs C, Berlatier W, Cherukulappurath S, *et al.* Nonlinear optical properties of chalcogenide glasses at telecommunication wavelength using nonlinear imaging technique [C] // *Proceedings of 2004 6th International Conference on Transparent Optical Networks*, 2004: 145-150.
- [25] Petit L, Carlie N, Richardson K, *et al.* Nonlinear optical properties of glasses in the system Ge/Ga-Sb-S/Se[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(10): 1495-1497.
- [26] Petit L, Carlie N, Humeau A, *et al.* Correlation between the nonlinear refractive index and structure of germanium-based chalcogenide glasses [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(12): 2107-2116.
- [27] 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.
- [28] Chu S S, Li F M, Tao H Z, *et al.* SbS_3 enhanced ultrafast third-order optical nonlinearities of Ge-S chalcogenide glasses at 820 nm [J]. *Optical Materials*, 2008, 31(2): 193-195.
- [29] Sharma N, Sharda S, Katyaj 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] Chen L Y, Chen F F, Dai S X, *et al.* Third-order nonlinearity in Ge-Sb-Se glasses at mid-infrared wavelengths[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 70: 204-208.
- [31] Yang A P, Zhang M J, Li L, *et al.* Ga-Sb-S chalcogenide glasses for mid-infrared applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(1): 12-15.
- [32] Qiao B J, Dai S X, Xu Y S, *et al.* Third-order optical nonlinearities of chalcogenide glasses within Ge-Sn-Se ternary system at a mid-infrared window [J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(10): 2359-2365.
- [33] Qiao B J, Chen F F, Huang Y C, *et al.* Investigation of mid-infrared optical nonlinearity of $\text{Ge}_{20}\text{Sn}_x\text{Se}_{80-x}$ ternary chalcogenide glasses [J]. *Materials Letters*, 2016, 162: 17-19.
- [34] Huang Y, Chen F, Lin R, *et al.* Glass formation and mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in germanium-tin-sulfur ternary system [J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(10): 3053-3062.
- [35] Hou Y A, Liu Q M, Zhou H, *et al.* Ultrafast non-resonant third-order optical nonlinearity of GeS-GaS-CdS chalcogenide glass [J]. *Solid State Communications*, 2010, 150(17/18): 875-878.
- [36] Wang X F, Wang Z W, Yu J G, *et al.* Large and ultrafast third-order optical nonlinearity of $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ chalcogenide glass[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 399: 230-233.
- [37] Dong G P, Tao H Z, Chu S S, *et al.* Study on the structure dependent ultrafast third-order optical nonlinearity of $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ chalcogenide glasses [J].

- Optics Communications, 2007, 270(2): 373-378.
- [38] Qu G S, Lin C G, Li Z B, *et al.* Glass formation and physical properties of chalcogenide glasses in Ge-S-Pb system[J]. Infrared Physics & Technology, 2014, 63: 184-188.
- [39] Ren J, Li B, Wagner T, *et al.* Third-order optical nonlinearities of silver doped and/or silver-halide modified Ge-Ga-S glasses [J]. Optical Materials, 2014, 36(5): 911-915.
- [40] Chen F F, Yu Q S, Qiao B J, *et al.* Investigations of structure and nonlinear optical properties of gold doped germanium-gallium-sulfur chalcogenide glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 412: 30-34.
- [41] Zhang X Y, Chen F F, Lin R Q, *et al.* Investigation of third-order optical nonlinearities of copper doped germanium-gallium-sulfur chalcogenide glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 475: 167-171.
- [42] Tao H Z, Dong G P, Zhai Y B, *et al.* Femtosecond third-order optical nonlinearity of the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ new chalcogenide glasses [J]. Solid State Communications, 2006, 138(10/11): 485-488.
- [43] Mao S, Tao H Z, Zhao X, *et al.* Structure dependence of ultrafast third-order optical nonlinearity for $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ chalcogenide glasses [J]. Solid State Communications, 2007, 142(8): 453-456.
- [44] Xu Y S, Zhang Q M, Wang W, *et al.* Large optical Kerr effect in bulk $\text{GeSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$ chalcogenide glasses[J]. Chemical Physics Letters, 2008, 462: 69-71.
- [45] Fedus K, Boudebs G, Coulombier Q, *et al.* Nonlinear characterization of $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsI}$ glass system[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(2): 023108.
- [46] Zhang M J, Yang Z Y, Zhao H, *et al.* Glass forming and properties of $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ chalcogenide system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 722: 166-172.
- [47] Zhou Z H, Hashimoto T, Nasu H, *et al.* Two-photon absorption and nonlinear refraction of lanthanum sulfide-gallium sulfide glasses[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(5): 2380-2384.
- [48] Requejo-Isidro J, Mairaj A K, Pruneri V, *et al.* Self refractive non-linearities in chalcogenide based glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 317(3): 241-246.
- [49] Sun L H, Chen F F, Xu Y S, *et al.* Investigation of the third-order nonlinear property of Ge-Se-Te glasses at mid-infrared [J]. Applied Physics A, 2016, 122(9): 1-6.
- [50] Lin C G, Calvez L, Ying L, *et al.* External influence on third-order optical nonlinearity of transparent chalcogenide glass-ceramics[J]. Applied Physics A, 2011, 104(2): 615-620.
- [51] Chen F F, Dai S X, Lin C G, *et al.* Performance improvement of transparent germanium-gallium-sulfur glass ceramic by gold doping for third-order optical nonlinearities[J]. Optics Express, 2013, 21(21): 24847-24855.
- [52] Huang Y C, Chen F F, Qiao B J, *et al.* Improved nonlinear optical properties of chalcogenide glasses in Ge-Sn-Se ternary system by thermal treatment [J]. Optical Materials Express, 2016, 6(5): 1644-1652.
- [53] Xiang H, Wang S F, Wang Z W, *et al.* Laser irradiation induced enhancement on the ultrafast third-order optical nonlinearity of chalcogenide glass [J]. Optical Materials, 2006, 28(8/9): 1020-1024.
- [54] Zhang Q M, Liu W, Liu L Y, *et al.* Large and opposite changes of the third-order optical nonlinearities of chalcogenide glasses by femtosecond and continuous-wave laser irradiation [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(18): 181917.