

Bi 掺杂硫系玻璃薄膜光学非线性增强与动力学研究

王彤彤¹, 赵建行¹, 曹英浩¹, 巩楠楠¹, 宋瑛林², 周见红^{1,3*}

¹长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022;

²哈尔滨工业大学物理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

³长春理工大学光电测量和光信息传输技术教育部重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 采用皮秒 Z 扫描与泵浦探测技术研究了硫系玻璃 ($\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$) 薄膜掺杂 Bi 元素对其光学非线性及超快动力学过程的影响。Z 扫描实验结果表明, Bi 元素的掺入对反饱和和非线性吸收具有明显的增强作用, 这与 Tauc 方程的计算结果相吻合。通过泵浦探测技术, 求得样品具体的动力学参数, 并利用三能级结构模型, 对其超快动力学过程进行了探究。掺 Bi 硫系玻璃薄膜的非线性响应机制为激发态吸收, 研究发现 Bi 元素的引入进一步增大了样品的激发态吸收截面。

关键词 非线性光学; 硫系玻璃; Z 扫描; 泵浦探测技术

中图分类号 O437 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231354

1 引言

寻找适用的光学材料, 特别是具有高三阶非线性的材料, 已然成为了目前光学材料领域研究的重点与热门方向。高非线性材料不仅是全光开关器件^[1]的良好候选材料, 也可用于提升锁模固态激光器的性能^[2], 同时也为光限幅^[3]、光通信^[4]等领域的发展提供了种种可能。1870 年, 硫系玻璃被 Schulz 等首次发现, 其具有较高的折射率和非线性以及其性质随组分可调等优点, 逐渐成为研究热点。其中, Ge-Sb-Se 硫系玻璃因其较高的非线性而备受关注。2015 年, Dai 等^[5]通过改变 Ge-Sb-Se 系统中不同元素所占比例对该硫系玻璃的三阶非线性进行了研究, 最终在较高 Sb 含量样品中得到较高的非线性折射率 n_2 , 约为 $1.9 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ 。Sharma 等^[6]通过将 Te 元素掺入 Ge-Sb-Se 中, 使其非线性增强了近 2.5 倍。Bi 元素具有稳定性好、分子极化率较高以及可以扩展硫系玻璃的形成区等特点, 其与硫系玻璃的结合越来越紧密^[7-8]。2019 年, Behera 等^[9]将 Bi 元素掺入 As-Se 系统中, 使其非线性增强了近 3 倍。

超快动力学研究是对材料微观状态的探究, 而微观粒子的状态改变是材料宏观属性变化的直接原因。对于半导体材料, 可以通过超快动力学过程探测半导体材料中的激子态形成和衰减过程、求解其动力学参

数以及确定所研究材料的能级系统^[10-12]。而对于非线性光学材料, 进行超快动力学研究可明确其光学非线性机理, 并得到其动力学参数, 这有利于相关器件的研发。但是, 作为半导体材料和非线性光学材料, 目前与硫系玻璃相关的超快动力学研究还较为缺乏。

本文通过共蒸发技术制备了不同 Bi 含量的 ($\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$)_{100-x}Bi_x (x 为原子数分数) 硫系玻璃薄膜, 通过 Z 扫描实验, 发现样品的非线性吸收增强效果与 Bi 含量之间存在明显的成分依赖性, 根据能带与化学键理论对此现象进行了研究。随后利用相位物体 (PO) 泵浦探测技术引入三能级结构模型, 探究了样品的超快动力学过程, 结果表明其非线性吸收机制为激发态吸收, 并求得了激发态吸收截面、激发态寿命的具体参数。

2 实验

制备薄膜样品的原料为硫系玻璃 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (GSS) 粉末与高纯 Bi 元素颗粒 (纯度为 99.99%), 通过共蒸发镀膜技术在玻璃衬底上沉积薄膜, 共蒸发掺杂工艺是通过在真空的条件下同时蒸发 Bi 和 GSS 并将它们沉积到旋转的衬底上来进行的。在蒸镀的过程中, 通过设定 GSS 粉末与 Bi 颗粒的不同蒸镀速率, 获得了含有不同 Bi 元素比例的 GSS 薄膜样品。所制备的薄膜样品厚度均为 50 nm, 通过能谱仪 (EDS) 对其

收稿日期: 2023-08-02; 修回日期: 2023-08-22; 录用日期: 2023-08-30; 网络首发日期: 2023-09-22

基金项目: 国家自然科学基金 (12274042)、“111”计划 (D21009, D17017)

通信作者: *zjh@cust.edu.cn

所含元素组成成分进行了测量,样品的具体元素成分占比如表 1 所示。

表 1 样品的具体成分
Table 1 Specific composition of sample unit: %

Codename	Composition			
	Bi	Ge	Sb	Se
GSS 0	0	28.0	12.5	59.5
GSS 1	7.4	26.8	11.6	54.2
GSS 2	13.8	25.0	10.8	50.4
GSS 3	19.4	23.4	10.1	47.1

非线性吸收特性是非线性材料的一个重要参数,本文采用了如图 1 所示的开孔 Top-hat Z 扫描研究了薄膜样品的非线性吸收特性。所用光源为北京帕沃瑞德激光科技有限公司生产的型号为 PW-1064-1H 的全固态皮秒脉冲激光器,输出波长为 532 nm,脉宽为 10 ps,重复频率为 50 Hz,将薄膜样品放置在由计算机控制的平移台上,平移台前方放有一个焦距为 200 mm 的聚焦透镜,光经过该透镜被聚焦于放置在平移台的样品上,平移台沿着 Z 方向移动。由衰减器调节的激光脉冲通过分束器(BS)分离成两束。一束作用于样品,用于激发其非线性,随后被探测器 2 接收;另一束直接被探测器 1 接收,用于监视能量变化。开孔 Z 扫描曲线是作为样品位置的函数的归一化透射率曲线,开孔 Z 扫描测量的是远场中没有孔径的情况。

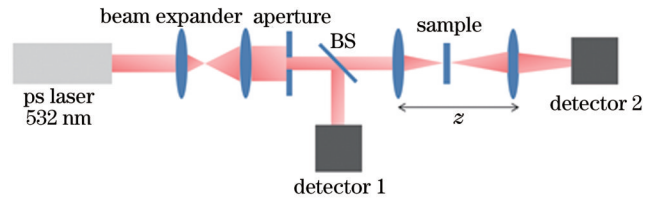


图 1 开孔 Z 扫描实验装置图
Fig. 1 Experimental setup for open aperture Z-scan

PO 泵浦探测实验用于研究所制备样品薄膜的非线性响应机制与求取动力学参数,其光路如图 2 所示,激光光源采用的是与上述开孔 Z 扫描技术实验相同的光源,入射的激光束被分光比为 3:7 的分束器 BS1 分成两部分,其中能量较大的一路作为泵浦光,能量较小的一路作为探测光。时间延迟装置是在一个可由计算机控制的精密移动平台上放置一个反射棱镜制成,泵浦光经过三棱镜折返,光程由三棱镜的前后移动来进行调节,平台移动 1 mm 对应的时间延迟约 6.6 ps。通过偏振片和 1/4 波片来进一步降低探测光能量并进行退相干。微弱的探测光束被另一个分束器 BS2 进一步分成两部分:一部分由探测器 D1 探测以监测能量波动情况,另一部分作用在样品上并被探测器 D2 接收。作用在样品上的两束光之间的夹角小于 5°。相位物体是通过在玻璃板上沉积一层透明电介质制成的,介质圆的半径 $R=0.5\text{ mm}$,相位物体会对光束添加 $\phi=0.45\pi$ 的相位延迟。上述实验均在室温下进行。

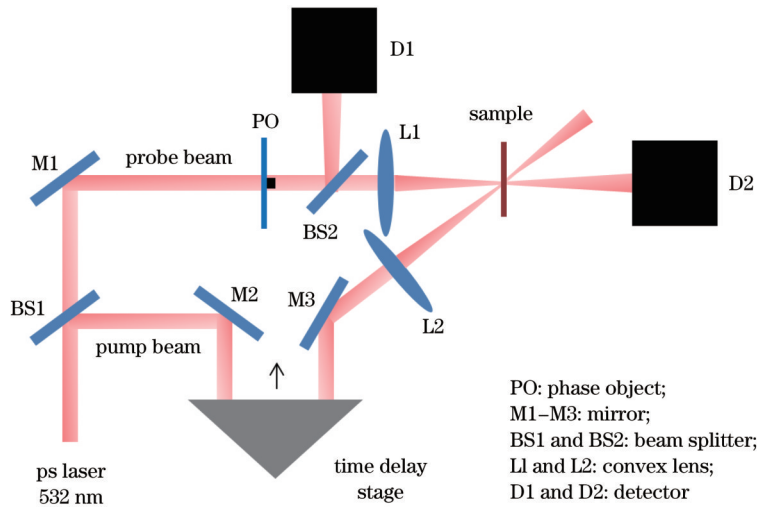


图 2 开孔 PO 泵浦探测实验装置图
Fig. 2 Experimental setup for open aperture PO pump-probe detection

3 分析与讨论

3.1 透射谱与吸收系数

采用日本岛津公司生产的型号为 UV-3150 的光光度计测量得到样品波长范围为 400~2000 nm 的透射光谱,测试步长为 10 nm。如图 3(a)所示,随着 Bi

元素的原子数分数从 0% 增加到 19.4%,它的透射曲线发生了明显的下降且同时伴随着红移。

吸收系数是一个非常重要的光学参数,通过它可以得到非晶薄膜材料的光学带隙、消光系数和 T_{auc} 常数等相关信息。吸收系数与材料透射谱之间存在以下关系:

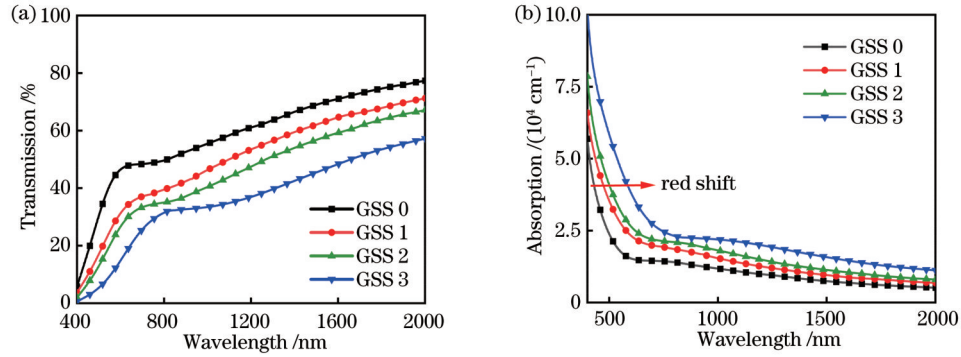


图 3 样品的透射谱与吸收谱。(a)透射谱;(b)吸收谱

Fig. 3 Transmission and absorption spectra of samples. (a) Transmission spectra; (b) absorption spectra

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

式中: d 是样品的厚度; T 是透射率。样品的吸收谱如图 3(b)所示,吸收系数随着波长的增加逐渐减小,Bi 元素掺入量的增大使得 GSS 的吸收逐渐增加,在可见光波长区域(强吸收区)的 α 达到了 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 量级,同时还伴随着吸收边的红移。该现象代表着原子数分数较大的 Bi 元素会减小 GSS 的光学带隙^[13]。

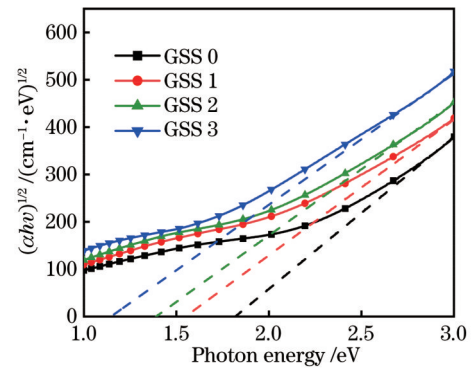
3.2 光学带隙

研究证明光学带隙与材料的三阶非线性有着直接的联系,较小的光学带隙往往对应较高的三阶非线性^[14-16]。所制备样品的光学带隙采用经典的 Tauc 方程^[17]进行计算:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^m, \quad (2)$$

式中: $h\nu$ 是入射光子的能量; B 是 Tauc 常数, B 反映的是材料的无序程度且与之成反比。指数 m 是与光吸收引起的电子跃迁方式相关的参数, $m=1/2$ 表示直接允许的光学跃迁,而 $m=2$ 表示间接允许的光学跃迁。对于非晶材料硫系玻璃薄膜而言,通常取 $m=2$ ^[18-19]。根据 Tauc 方程绘制了 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 E_g 的函数关系图,如图 4 所示。薄膜样品的光学带隙随着 Bi 元素含量的增加由 1.81 eV 降低至 1.14 eV。根据 Davis 和 Mott 所提出的理论^[17],制备的非晶薄膜存在大量缺陷,这种缺陷会使得材料在导带边缘产生局域态并导致其无序程度大大提升,在 Ge-Sb-Se 系统中引入 Bi 元素后,Bi—Bi 和 Bi—Se 键的形成引入了大量的缺陷,这些缺陷在导带边缘形成局域态,结果就是增加了导带边缘到带隙的拖尾,同时由于硫系玻璃的价带是由组成元素的孤电子对形成的,而掺入的 Bi 元素的电负性小,对电子束缚能力较弱,它的引入会提高一些孤对态的能量,进而展宽价带,最终导致光学带隙的减小。而根据 Tauc 方程计算得到的 $B^{1/2}$ 数值的降低,也说明了材料的无序程度在增加,这与上述分析完全吻合。

从化学键的角度来看样品光学带隙的减小更为直观。系统的内聚能(C_E)定义为消除分子间作用力所需

图 4 样品的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系图Fig. 4 Relationship between $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and $h\nu$

要的能量,它的大小直接影响系统光学带隙的变化趋势,其计算公式为 $C_E = \sum(C_i E_i / 100)$, C_i 、 E_i 分别为预期键形成的数量及其键能的大小,根据 Pauling 提出的相关理论^[20]计算了极性键的键能:

$$E_{A-B} = (E_{A-A} \times E_{B-B})^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2, \quad (3)$$

式中: E_{A-A} 、 E_{B-B} 分别代表非极性键的键能大小; χ_A 、 χ_B 分别代表对应元素的电负性。根据化学键成键规律^[20],极性键更容易形成且化学键成键的顺序是按键能大小依次成键。在 Ge-Sb-Se 系统中掺入 Bi 元素后, Bi 原子更倾向于与 Se 原子和 Sb 原子结合形成 Bi—Se 键与 Bi—Sb 键,导致了 Bi—Se (171.7 kJ/mol) 键、Bi—Sb (131.9 kJ/mol) 键的数量增加以及 Se—Se 键 (193 kJ/mol) 与 Sb—Sb 键 (126 kJ/mol) 的减少。根据化学键的方法,键能本质上是相加的,因此掺入 Bi 使 GSS 系统整体的 C_E 降低,从而直接导致了光学带隙的减小。计算了不同薄膜样品的 C_E , 计算结果如表 2 所示,掺入 Bi 元素的含量与 C_E 的大小呈现出明显的负相关关系。表 2 中 β 为非线性吸收系数。

3.3 非线性吸收特性

为了研究 Bi 的掺入对 GSS 非线性吸收特性的影响,进行了皮秒 Z 扫描实验,作用在样品上的能量为 250 nJ 时,测试结果如图 5 所示。

表 2 所制备薄膜样品的光学参数
Table 2 Optical parameters of prepared film sample

Sample	E_g /eV	Tauc constant $B^{1/2}$	C_E /(kJ/mol)	β /(10^{-6} m /W)	σ_1 /(10^{-19} m ²)	τ_1 /ns
GSS 0	1.81	320	118.9	0.98	1.50	1.60
GSS 1	1.55	286	113.2	1.71	1.90	1.85
GSS 2	1.38	279	110.2	2.44	2.25	4.88
GSS 3	1.14	276	107.1	3.78	2.51	6.51

从图 5 中可以明显看出,所制备薄膜样品的非线性吸收曲线均表现出“谷”状,这是反饱和吸收行为的典型特征,且 Bi 掺入量的增加导致“谷深”的减小,说明 Bi 的掺入对其非线性吸收起到了明显的增强作用。使用标准的 Z 扫描理论^[21-22]进行非线性参数拟合,求得所有样品的非线性吸收系数 β 并记录在表 2 中。由于 Bi 元素的掺入会减小 GSS 的光学带隙,而较小的光

学带隙意味着样品具有较高的三阶非线性,因此在薄膜样品 GSS 3 中发现了最大的 $\beta=3.78 \times 10^{-6}$ m/W,较最初的 GSS 0 薄膜样品的 $\beta=0.98 \times 10^{-6}$ m/W 提高了近 4 倍。而且 Bi 掺杂所得到的 GSS 薄膜 β 值较相同波长下已有研究的其他成分硫系玻璃薄膜的 β 值有了较大的提高^[23-24]。

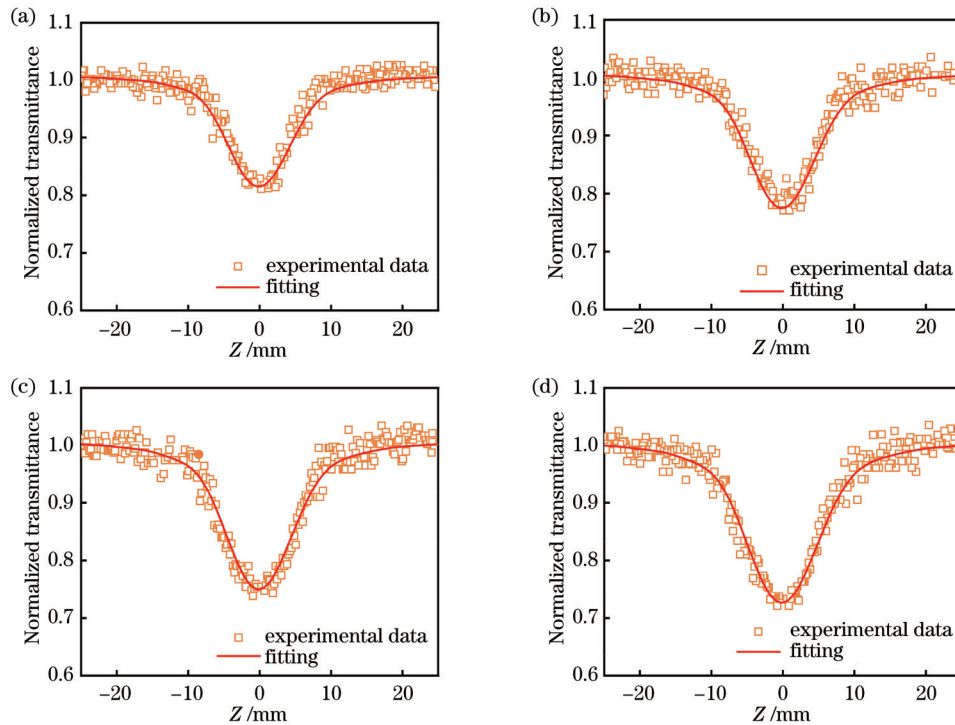


图 5 样品的开孔 Z 扫描结果。(a)GSS 0;(b)GSS 1;(c)GSS 2;(d)GSS 3

Fig. 5 Open aperture Z-scan results of sample. (a) GSS 0; (b) GSS 1; (c) GSS 2; (d) GSS 3

3.4 动力学过程探究

为了探究硫系玻璃薄膜样品的超快动力学过程,引入了简化的三能级系统^[25](图 6),其由基态 S_0 、第一激发态 S_1 以及更高激发态 S_n 组成。 τ_1 、 τ_n 分别表示 S_1 态和 S_n 态上粒子的寿命或者弛豫时间。在强泵浦光的作用下,样品内部的粒子会从 S_0 态跃迁到 S_1 态,或者吸收多个光子跃迁至 S_n 态,而处于 S_1 态的粒子要么弛豫回基态,要么继续吸收能量跃迁至 S_n 态,从 S_1 态跃迁到 S_n 态的粒子在此能级的寿命极短,可以达到 fs 量级,对于 ns 或者 ps 脉冲来说,这个弛豫时间太短,即泵浦到 S_n 态的粒子很快就弛豫下去,相当于 S_n 态上几乎无粒子存在,而 S_1 态上粒子的激发态寿命较长,甚至

可以达到 ns 量级。这样就可以认为粒子就只在 S_0 态和 S_1 态之间运动。

利用上述的三能级模型,研究了所制备薄膜样品的超快动力学过程。作用在样品上的能量 $E=2.8 \mu\text{J}$ 时,测试与拟合结果如图 7 所示。从图 7 可以看出:所有样品的吸收动力学曲线在零时刻左右都下降,这表明样品的非线性吸收特性均为反饱和吸收,与上述皮秒 Z 扫描结果一致。同时,在零时刻附近没有出现明显的“锐谷”,证明样品主要的非线性响应机制不是双光子吸收,而是激发态吸收,零时刻之后曲线高度未回复至 1 且具有较长的拖尾,证明载流子具有至少在 ns 量级的激发态寿命。曲线在零时刻附近的下降,说明此

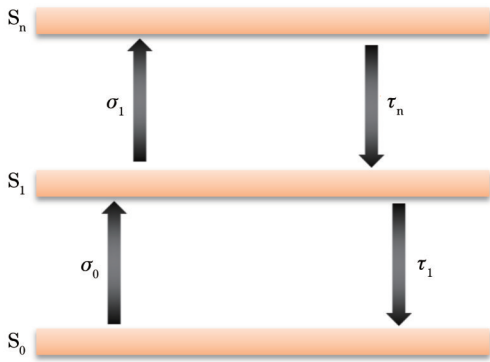


图 6 样品能级模型图

Fig. 6 Energy level model diagram of sample

时粒子通过吸收光子能量从 S_0 态跃迁至 S_1 态或者更高的 S_n 态;但是由于 S_n 态上激发态粒子的寿命 τ_n 非常短,而 S_1 态粒子的激发态寿命 τ_1 较长,所以零时刻之后,大部分受激跃迁的粒子都集中于 S_1 态,随后慢慢弛豫回基态 S_0 ,因此在零时刻之后所测的吸收动力学曲线显示出了较为缓慢的回复速度,这与所建立的三能级系统完全吻合。结合皮秒 Z 扫描所测的非线性

吸收系数 β ,通过程序拟合,求得了每个样品的第一激发态吸收截面 σ_1 与激发态寿命 τ_1 的具体数值,其结果均已列于表 2 当中。结果显示所有样品的 σ_1 均达到了 10^{-19} 量级,较常见的晶体材料 ZnSe 等或者一些已有研究的光限幅有机材料的激发态吸收截面大 1~3 个数量级^[26-28],这是其具有较高非线性的主要原因。拟合得到的所有样品的激发态寿命 τ_1 均处于 ns 量级,这与上述所引入三能级系统的分析相符。Bi 原子具有较大的原子半径以及较弱的电负性,对电子的束缚性较弱,它的掺入会导致 GSS 的 σ_1 进一步增大,而 σ_1 表征的是 S_1 态上的粒子跃迁至更高能级 S_n 态的概率,它的增大会使得更多处于 S_1 态的粒子继续吸收入射光子的能量而跃迁至更高的激发态 S_n ,随后在很短的时间内弛豫回 S_1 态,从而达到对 GSS 非线性增强的效果。与此同时,在掺入 Bi 之后,零时刻之后回复曲线的斜率呈现出降低的趋势,这代表激发态粒子在弛豫过程中的激发态寿命 τ_1 增加,拟合结果显示其具体数值从 1.6 ns 增加至 6.51 ns,这是由处于 S_1 态的粒子吸收光子能量后跃迁至更高重态的激发态能级所导致的。

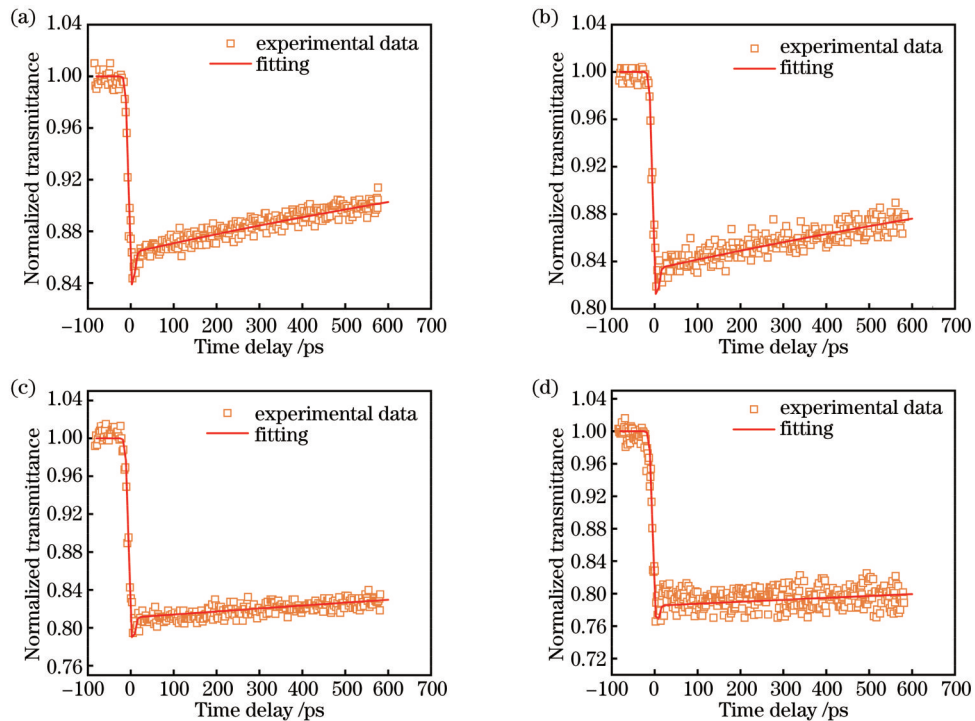


图 7 样品的开孔泵浦探测结果。(a)GSS 0;(b)GSS 1;(c)GSS 2;(d)GSS 3

Fig. 7 Open aperture pump probe results of sample. (a) GSS 0; (b) GSS 1; (c) GSS 2; (d) GSS 3

4 结 论

通过共蒸发技术制备了不同 Bi 含量的硫系玻璃 (GSS) 薄膜,其透射谱与吸收谱均呈现出红移的趋势。根据 Z 扫描所测试的结果,Bi 元素的掺入对 GSS 的反饱和吸收特性有着明显的增强作用,其非线性吸收系数 β 从 0.98×10^{-6} m/W 增加到 3.78×10^{-6} m/W,提

高了近 4 倍。该提升效果是将 Bi 掺入 GSS 系统后通过展宽能带及减小系统内聚能,从而减小光学带隙来实现的。在此基础上采用 PO 泵浦探测技术并引入简化的三能级系统对其超快动力学过程进行了探究。所测动力学曲线在零时刻未产生“锐谷”以及之后回复的长拖尾表明 Bi 掺杂 GSS 薄膜的非线性吸收机制为激发态吸收,且激发态寿命为 ns 量级。同时求得了样品

的第一激发态吸收截面 σ_1 的具体数值,其达到了 10^{-19} 量级,而掺入电负性较弱、对电子束缚性较弱的 Bi 元素会使 σ_1 增加,从而达到非线性增强的效果。上述结果为研究硫系玻璃超快动力学及研发硫系玻璃相关的光子学器件提供了有价值的参考。

参 考 文 献

- [1] Azmoudeh E, Farazi S. Ultrafast and low power all-optical switching in the mid-infrared region based on nonlinear highly doped semiconductor hyperbolic metamaterials[J]. Optics Express, 2021, 29(9): 13504-13517.
- [2] 刘邦政, 李双成, 吴政阳, 等. 基于黑磷可饱和吸收体的被动调 Q Tm: YAP 激光器[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(1): 0114006.
Liu B Z, Li S C, Wu Z Y, et al. Passively Q-switched operation of Tm: YAP laser with black phosphorus saturable absorber[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(1): 0114006.
- [3] 陈刚, 张震, 杨洪伟, 等. 曙红 Y/酞菁锌复合薄膜的非线性光学吸收[J]. 光学学报, 2022, 42(22): 2219003.
Chen G, Zhang Z, Yang H W, et al. Nonlinear optical absorption of eosin Y/zinc phthalocyanine composite films[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(22): 2219003.
- [4] Amin R, Taha R M, Riyadh Altahan B, et al. FEA_LiNbO₃: finite element analysis of novel LiNbO₃ material based fiber for optical communication properties of nonlinear applications[J]. Alexandria Engineering Journal, 2022, 61(12): 12915-12923.
- [5] Dai S X, Chen F F, Xu Y S, et al. Mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in Ge-Sb-Se ternary system [J]. Optics Express, 2015, 23(2): 1300-1307.
- [6] 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.
- [7] Atyia H E. Electrical conductivity and dielectric relaxation of bulk Se₇₀Bi_(30-x)Te_x, x = (0, 15) chalcogenide glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 391: 83-90.
- [8] Plotnichenko V G, Philippovskiy D V, Sokolov V O, et al. Infrared luminescence in Bi-doped Ge-S and As-Ge-S chalcogenide glasses and fibers[J]. Optical Materials Express, 2014, 4(2): 366-374.
- [9] Behera M, Naik R, Sripan C. Influence of Bi content on linear and nonlinear optical properties of As₄₀Se_{60-x}Bi_x chalcogenide thin films[J]. Current Applied Physics, 2019, 19(8): 884-893.
- [10] Yang J Y, Song Y L, Wang Y X, et al. Time-resolved pump-probe technology with phase object for measurements of optical nonlinearities[J]. Optics Express, 2009, 17(9): 7110-7117.
- [11] 王建革, 吴幸智, 杨俊义, 等. Fe 掺杂 GaN 晶体的超快非线性及宽带光动力学研究[J]. 光学学报, 2022, 42(22): 2219001.
Wang J P, Wu X Z, Yang J Y, et al. Ultrafast nonlinearity and broadband photodynamic study of Fe-doped GaN crystals[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(22): 2219001.
- [12] 姜奎阳, 王飞飞, 周伟, 等. 飞秒激光与材料相互作用中的超快动力学[J]. 中国激光, 2022, 49(22): 2200001.
Jiang X Y, Wang F F, Zhou W, et al. Ultrafast dynamics of femtosecond laser interaction with materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(22): 2200001.
- [13] Bala R, Agarwal A, Sanghi S, et al. Effect of Bi₂O₃ on nonlinear optical properties of ZnO·Bi₂O₃·SiO₂ glasses[J]. Optical Materials, 2013, 36(2): 352-356.
- [14] Fuks-Janczarek I, Miedzinski R, Brik M G, et al. Z-scan analysis and *ab initio* studies of β -BaTeMo₂O₉ single crystal[J]. Solid State Sciences, 2014, 27: 30-35.
- [15] 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): 816.
- [16] Chen F F, Zhang J, Cassagne C, et al. Large third-order optical nonlinearity of chalcogenide glasses within gallium-tin-selenium ternary system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(9): 5050-5055.
- [17] Davis E A, Mott N F. Conduction in non-crystalline systems V conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors[J]. Philosophical Magazine, 1970, 22: 179.
- [18] Das S, Priyadarshini P, Alagarasan D, et al. Role of tellurium addition on the linear and non-linear optical, structural, morphological properties of Ag_{60-x}Se₄₀Te_x thin films for nonlinear applications[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(5): 3469-3484.
- [19] 逯鑫淼, 姜来新, 吴谊群, 等. 近红外波段铋基铋掺杂薄膜厚度对光学常数与光学带隙的影响[J]. 光学学报, 2012, 32(11): 1131001.
Lu X M, Jiang L X, Wu Y Q, et al. Dependence of optical constants and optical band gap on thickness of antimony-based bismuth-doped film at near-infrared region[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(11): 1131001.
- [20] Pauling L. Die nature der chemischen Bindung[M]. Berlin: VCH Weinheim, 1976: 80-89.
- [21] Yang J Y, Zhang X R, Wang Y X, et al. Method with a phase object for measurement of optical nonlinearities[J]. Optics Letters, 2009, 34(16): 2513-2515.
- [22] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990, 26(4): 760-769.
- [23] Tintu R, Nampoory V P N, Radhakrishnan P, et al. Nonlinear optical studies on nanocolloidal Ga-Sb-Ge-Se chalcogenide glass [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(7): 073525.
- [24] Tintu R, Nampoory V P N, Radhakrishnan P, et al. Reverse saturable absorption in nano colloidal Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ chalcogenide glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(15): 2888-2891.
- [25] 石光, 宋瑛林, 李云波, 等. 利用简化的能级模型分析泵浦探测技术[J]. 红外与激光工程, 2007, 36(S1): 148-151.
Shi G, Song Y L, Li Y B, et al. Analysis on pump-probe technology using simplified five-level model[J]. Infrared and Laser Engineering, 2007, 36(S1): 148-151.
- [26] Wang C, Shi G, Zhu Z, et al. Ultrafast dynamics and third-order nonlinear optical response of meso-(2-thienyl)porphyrin derivatives[J]. Optical Materials, 2020, 100: 109621.
- [27] Li Y B, Pan G F, Yang K, et al. Time-resolved pump-probe system based on a nonlinear imaging technique with phase object [J]. Optics Express, 2008, 16(9): 6251-6259.
- [28] Zhang X, Fang H, Tang S, et al. Determination of two-photon-generated free-carrier lifetime in semiconductors by a single-beam Z-scan technique[J]. Applied Physics B, 1997, 65(4): 549-554.

Optical Nonlinear Enhancement and Dynamics of Bi Doped Chalcogenide Glass Films

Wang Tongtong¹, Zhao Jianxing¹, Cao Yinghao¹, Gong Nannan¹, Song Yinglin²,
Zhou Jianhong^{1,3*}

¹*School of Photoelectric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China;*

²*Physics Department, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China;*

³*Key Laboratory of Optoelectric Measurement and Optical Information Transmission Technology of Ministry of Education, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China*

Abstract

Objective Finding materials with third-order nonlinearity is one of the most important research areas in the field of optical materials. Because of its high refractive index, high nonlinearity, and adjustable properties with components, chalcogenide glass has obtained many excellent results in all optical switching, optical limiting, optical communication, and other fields. Ultrafast dynamics is the exploration of the microscopic state of materials, and the change of the state of microscopic particles is the direct cause of the change in the macroscopic properties of materials. The study of ultrafast dynamics can observe the change of microscopic particle motion, clarify the mechanism of optical nonlinearity, and obtain the dynamics parameters. However, studies on the ultrafast dynamics of chalcogenide glass are still lacking. Therefore, on the basis of enhancing the nonlinearity of chalcogenide glass, the ultrafine dynamic process of chalcogenide glass is discussed in this paper, which provides an important reference for further understanding of its optical nonlinearity mechanism and developing related devices.

Methods The experimental samples in this paper were prepared by co-evaporation technique. In the evaporation process, we set different evaporation rates of $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (GSS) powder and Bi particles to obtain $(\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{Bi}_x$ chalcogenide glass films with different Bi content and thickness of 50 nm. The elemental composition of each sample with a specific composition was measured by energy disperse spectroscopy (EDS). The transmission and absorption spectra of each sample in the wavelength range of 400–2000 nm were measured and calculated using a UV-3150 spectrometer. The optical band gap (E_g) of the prepared sample is calculated according to the classical Tauc equation, and the nonlinear absorption coefficient of the sample is measured at 532 nm by the picosecond Z-scan method. Finally, the effect of Bi doping on the ultrafast dynamics process of GSS in chalcogenide glass was investigated by the PO pump-probe method and the introduction of a three-energy level system. The optical nonlinear mechanism was studied, and the related dynamics parameters were obtained.

Results and Discussions In the wavelength range of 400–2000 nm, with the increase in Bi element content from 0% to 19.4%, the transmission curve (Fig. 3) of the samples decreases significantly and accompanies by redshift, while the absorption curve (Fig. 3) of the samples increases gradually, and the absorption coefficients in the visible wavelength region (the strong absorption region) reach the magnitude of 10^4 – 10^5 cm^{-1} . The results of the calculation of Tauc's equation show that the optical band gap of the samples decreases from 1.81 eV to 1.14 eV with the increase in Bi content (Table 2), which is caused by the broadening of the energy band of the samples and the decrease in the cohesive energy of the system. The nonlinear absorption curves of the samples obtained from the picosecond Z-scan experiment all show a "valley" shape (Fig. 5), which is a typical feature of the reverse saturation absorption behavior, and the increase in Bi doping leads to the decrease in the "valley depth", which indicates that Bi doping plays an obvious enhancement role in the nonlinear absorption. Finally, the maximum nonlinear absorption coefficient $\beta = 3.78 \times 10^{-6}$ m/W is obtained, which is nearly four times higher than that of the original chalcogenide glass (GSS) film. Subsequently, the absorption dynamics curves of the samples obtained by the PO pump-probe method (Fig. 7) demonstrate that the optical nonlinear absorption mechanism of the samples is excited state absorption, and the doping of Bi elements leads to an increase in the first excited state absorption cross-section of the samples up to the order of 10^{-19} , which is the main reason for the enhancement of the nonlinear absorption, and it leads to the increase in the excited state lifetimes.

Conclusions GSS thin films with different Bi contents were prepared by co-evaporation technique, and their transmission and absorption spectra showed a trend of redshift. It was found that the inclusion of Bi element significantly enhanced the reverse saturation absorption characteristics of GSS, and its nonlinear absorption coefficient β increased from

0.98×10^{-6} m/W to 3.78×10^{-6} m/W, which enhanced nearly four times. The enhancement effect was realized by broadening the energy band and reducing the cohesive energy of the system after doping Bi into the GSS system, thus reducing the optical band gap. On this basis, the ultrafast dynamics were investigated by using the PO pump-probe technique and introducing a simplified three-energy-level system. The measured dynamics curves show no "sharp valley" at the zero moment and a long trailing tail afterward, indicating that the nonlinear absorption mechanism of the Bi doped GSS film was excited state absorption, and the excited state lifetime was on the order of ns. The specific value of the first excited state absorption cross section of the samples was also obtained, which reached the order of 10^{-19} , and the doping of Bi elements, which were less electronegative and weakly electron-binding, increased to achieve the nonlinear enhancement. These results provide a valuable reference for the study of ultrafast dynamics of chalcogenide glass and the development of chalcogenide glass-related photonics devices.

Key words nonlinear optics; chalcogenide glass; Z-scan; pump-probe technology