

光开关玻璃的飞秒光学开关特性

孙志红, 张 波, 夏彦文

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 通过在碲玻璃中添加重金属离子, 尝试制作了具有较大的非线性折射率、时间响应快、吸收小的光开关玻璃。采用超快飞秒光克尔门技术对光开关玻璃的光克尔信号进行测试, 测试结果显示, 光开关玻璃的光克尔信号对称性好, 信号半高宽度达到~225 fs, 三阶非线性极化率达到 $-0.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 透过率达到 70%~80%; 研制的光开关玻璃为皮秒和飞秒光开关材料的选取提供了依据。

关键词: 光开关玻璃; 三阶非线性系数; 光克尔效应; 碲酸盐玻璃

中图分类号: O436.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.0121001

Femtosecond optical shutter properties of optical shutter glasses

Sun Zhihong, Zhang Bo, Xia Yanwen

(Research Center of Laser Fusion, China Academy Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The optical shutter glasses were fabricated for selecting suitable nonlinear optical materials with large nonlinear refractive index, ultrafast nonlinear response, and small absorption by adding heavy metal ionization to the tellurite glasses. The optical Kerr signals were investigated using the femtosecond optical Kerr shutter technology. It was shown that the Kerr signal of the glass was symmetrical, the full width at half maximum (FWHM) of the optical gating time for both materials were measured to be about 225 fs, the third order nonlinear susceptibility is $-0.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, and the optical transmission achieves 70% - 80%. This result indicates that glasses studied in this work are very good candidates for the development of Kerr optical shutter applications in the femto and picosecond regimes.

Key words: optical shutter glasses; three order nonlinear coefficient; optical Kerr effect; tellurite glasses

收稿日期: 2017-06-21; 修订日期: 2017-08-22

基金项目: 国家自然科学基金(61377102, 61605185); 国防基础科研计划(B1520133010)

作者简介: 孙志红(1965-), 女, 研究员, 硕士, 主要从事激光参数测量方面的研究。Email: sunzh01@163.com

0 引言

光学开关技术是利用材料中的光学克尔效应,即介质在强光场作用下折射率和极化率会发生变化的原理而制作的。例如,目前常用的光克尔介质 CS₂,在 1 MW/cm² 的入射光强下产生的光学材料折射率变化为 3×10⁻⁸,尽管折射率的改变量非常小,但足以产生很强的非线性光学效应。光学克尔效应主要应用在图像处理及识别、光开关、光调制、光学存储和记忆系统等研究领域。

用于超快光学开关的非线性光学材料,快的响应时间、较高的三阶非线性光学系数和高的透明性等是必须考虑的参数。融石英^[1]和 CS₂^[2]液体常用作标准的克尔介质,由于 CS₂ 液体具有强的非线性光学响应,常用于光学克尔开关实验中,CS₂ 液体的 $\chi^{(3)}$ 为 $\sim 3.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, n_2 为 $\sim 3.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ ^[3],一般均质玻璃的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 比 CS₂ 低 2~4 个量级,其产生三阶非线性的主要原因是构成玻璃原子或离子的电子极化。根据米勒规则^[4]可知,高折射率材料应有大的非线性极化率,要获得高折射率的方法是向玻璃中添加具有高折射率的调整体或是引入极化率大的重金属氧化物。自 1996 年人们发现碲酸盐玻璃折射率高,同时具有很宽的透射光谱范围,响应速度快,被认为是比较有潜力的非线性光学玻璃^[5-6],研究者不断尝试向玻璃中添加含有电子极化率大的重金属离子而改善光开关玻璃特性,进一步提高玻璃材料的非线性极化率,获得三阶非线性极化效率大的高折射率玻璃,实现了在可见和近红外区域具有百飞秒响应时间,三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 比一般均质玻璃提高了约 1 个量级。可知的主要文献报道有:研制的 Pb-Nb-Te 玻璃,非线性折射率可达 $\sim 10 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ ^[5]。研制 40Pb₃O₄-35Bi₂O₃-25Ga₂O₃ 玻璃,通过时间分辨的光克尔法测试的克尔信号峰值大约是 CS₂ 的 2.2 倍,玻璃的非线性克尔系数 n_2 为 $\sim 4.4 \times 10^{-11} \text{ esu}$ ^[7]。含有较多的 Bi₂O₃ 的玻璃,成分为 63.3Bi₂O₃-32.6B₂O₃-4.1SiO₂-0.24CeO₂,在同样的功率密度下与 CS₂ 比对测试,Bi 玻璃的光学克尔信号强度比标准介质 CS₂ 低 1.5 倍^[8]。改变 Bi 玻璃成分,研制的 70Bi₂O₃-10B₂O₃-10SiO₂-GeO₂ 玻璃,光学克尔方法测得三阶非线性极化率为 $\sim 1.64 \times 10^{-13} \text{ esu}$ ^[9]。研制的碲酸盐玻璃,80TeO₂-10ZnO-10Na₂O,采用光学克尔方法与融

石英标准介质, $n_2=2.48 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$,比对测试非线性折射率,测得的非线性折射率为 $\sim 4.56 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ ^[10]。通过优化玻璃组分,再进一步提高三阶非线性光学系数和快的响应时间,研制具有优良特性的三阶非线性光学开关玻璃是非常有意义的。

1 光学克尔开关响应特性测试方法

光学克尔开关特性参数测试可以采用产生二次或高次谐波、Z 扫描等方法,在此采用泵浦探测方法,其主要原理是泵浦光束和克尔开关介质的三阶非线性极化率共同作用使材料的折射率发生变化,从而使探测光的偏振方向发生改变,所得到的克尔响应曲线峰值可反映非线性作用大小,而曲线的轮廓反映这一非线性响应的动力学过程。

设克尔开关的泵浦光束强度为 $I_p(x',y',z',t)$, z' 为泵浦光束的传输方向,克尔开关介质在泵浦光束的作用下出现各向异性,产生折射率差为:

$$\Delta n(x',y',z',t) = n_2 \int_{-\infty}^t I_p(x',y',z',\tau) \cdot f_{\text{kerr}}(t-\tau) d\tau \quad (1)$$

式中:泵浦光束坐标系为 (x',y',z') ; $n_2(\text{m}^2/\text{W})$ 是克尔开关介质的非线性光学折射率; f_{kerr} 为克尔开关介质的响应函数,可以表示为分子对泵浦光束电场响应时间和双折射效应弛豫时间 τ_0 的函数^[11]; $I_p(x',y',z',t)$ 是泵浦光强度时间平均包络,可以假设泵浦光束和探测光束在时间和空间上都是高斯分布。探测光束坐标系为 (x,y,z) , z 为探测光束的传输方向;实验中,泵浦光束与探测光束之间夹角为 θ ,将泵浦光束空间坐标绕 $y(y')$ 旋转,可以得到在探测光束坐标系下的折射率场分布 Δn 。实验之前,泵浦光的偏振态通过半波片调节到与探测光束偏振态成 45°。探测光束 $I(x,y,z,t)$ 通过克尔开关介质,在不同的时间和空间由于折射率场作用,沿着传播方向获得位相差为:

$$\delta(x,y,z,t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L \Delta n(x,y,z,t) \cdot dl \quad (2)$$

式中: dl 为探测光束在克尔介质中以群速度传输的空间步长。假设探测光相对于泵浦光束的延迟为 Δt ,探测光束离开克尔开关介质并且透过第二个偏振片进入光电探测器,实验上观察到探测光通过克尔开关介质的积分透过率为:

$$T(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z,t-\Delta t) \cdot \sin^2 \left[\frac{\delta(x,y,z,t)}{2} \right] dx dy dz dt \quad (3)$$

实验中观察到的透射率是入射光束脉冲函数与克尔开关介质响应的卷积,如果泵浦光束和探测光

束的宽度远小于克尔开关介质的弛豫时间，可以通过透过率曲线直接得到克尔开关介质的弛豫时间，这就是采用光克尔快门方法测量克尔开关介质弛豫

响应的理论依据。光学克尔开关特性测试主要构成有：飞秒激光器，超快光学开关，可控延迟器件，探测器，偏振片，波片等光学元件，实验装置示意图见图1。

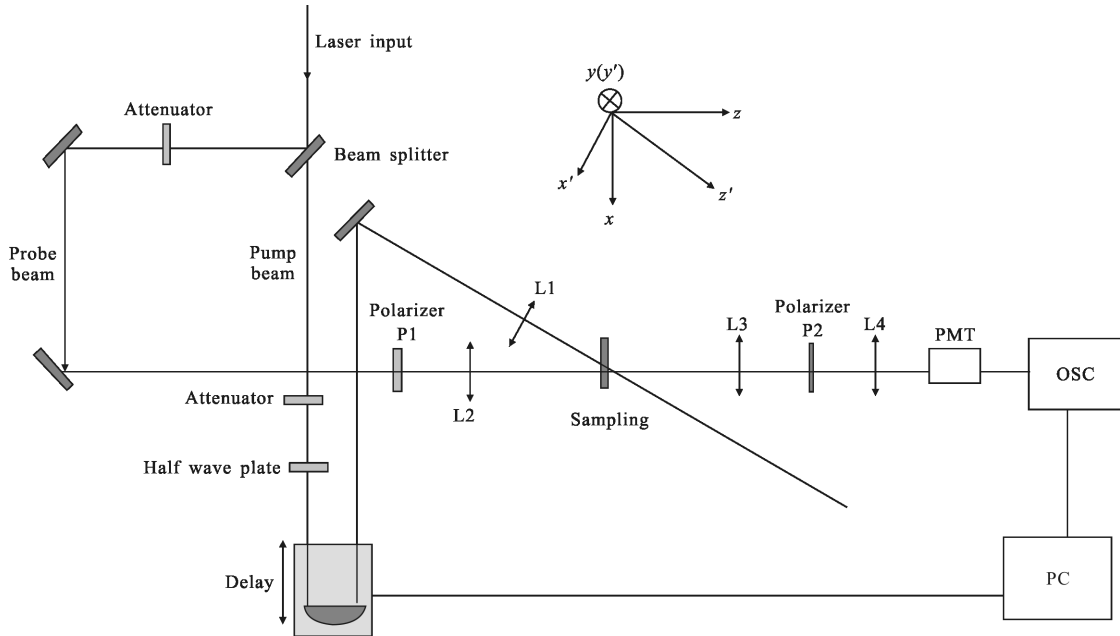


图 1 光学克尔开关特性测试原理图

Fig.1 Measuring schematic diagram of optical Kerr shutter properties

输出的激光为水平线偏振光，经过分束器将其分成强度比为 10:1 的两束光，较弱的一束光作为探测光，另一束较强光为泵浦光。泵浦光经过一个 800 nm 的 $\lambda/2$ 波片，将其偏振方向旋转至与水平方向成 45° ，以保证光克尔门的传输效率最高，探测光和泵浦光分别经过一个焦距为 15 cm，直径为 50 mm 的凸透镜进行聚焦，两束光的交点位置处放置光开关玻璃，再经过一个焦距为 15 cm 的透镜对克尔信号进行准直，格兰棱镜 P1 和 P2 的偏振方向分别为水平和垂直^[12]，使用光电管和示波器探测，计算机控制示波器采集数据及电动平移台的同步运动，电动平移台步进精度 0.001 mm。采用重复频率的飞秒激光系统作为光源，重复频率为 10 Hz，输出激光波长为 800 nm，首先用 FROG 测量飞秒激光光源系统的时间波形，脉冲半高宽度为 ~ 60 fs，见图 2。

光学克尔效应实验中，泵浦光和探测光在光开关玻璃内部时间和空间上重叠，泵浦光的光斑比探测光的光斑略大，泵浦光与探测光束夹角为 $\sim 13^\circ$ 。光开关玻璃的厚度比较小，以至于超短脉冲在光开关玻璃中传输导致的光束展宽可以忽略，光电探测器

工作在线性区。

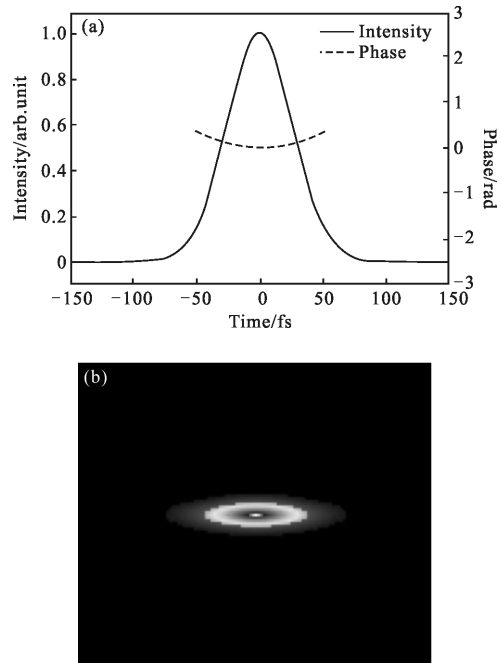


图 2 强度和位相分布(a)和实测 FROG 谱图(b)

Fig.2 Distribution of temporal intensity and phase (a) and measured FROG spectrogram (b)

2 测试结果及讨论

采用熔融-冷却方法制备光开关玻璃样品,将构成玻璃组分的高纯度的金属氧化物置于金坩锅中熔制,在温度~1 000 ℃熔制,熔体制成玻璃块体,退火后自然冷却,将玻璃样品切割,两面抛光,表面的平面度~λ/4,λ=632.8 nm。制作了多个不同组分的光开关玻璃,文中主要对典型的三种样品:TeO₂-ZnO-Na₂O-GeO₂(sample-1), TeO₂-Bi₂O₃-ZnO(sample-2), TeO₂-PbO-Bi₂O₃-ZnO(sample-3)进行光学特性研究,玻璃样品中添加 ZnO, Zn²⁺起到连接断裂网络的作用,使玻璃性能稳定^[13]。光开关玻璃和 CS₂ 的光谱透过率曲线测试采用 Lambda 900 型号的透射率测试仪,测试结果见图 3。从图可看出,对于 sample-1、sample-2 和 sample-3 的吸收截止值分别是 351、381、388 nm,透射率在 450~1 100 nm 达到 70%~80%,光开关玻璃的透射率损失主要是两个表面多次反射和内部散射;CS₂ 在 300~110 nm 之间透射率~90%,根据理论计算,由空气-玻璃-CS₂-玻璃-空气构成的五层介质,λ=800nm,CS₂ 的厚度 1 mm,n(800)=1.627 6,入射光通过五层介质后的总透射率 T~90%,所以可以认为没有吸收。

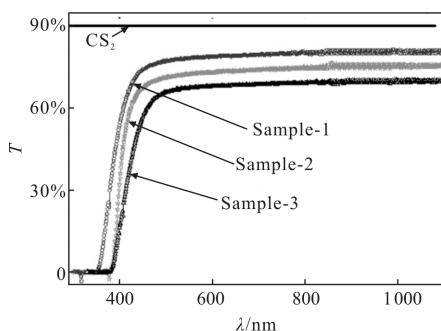


图 3 光开关玻璃和 CS₂ 的光学谱透过率曲线

Fig.3 Optical transmission spectra of the optical shutter glasses and CS₂

将 CS₂ 装在 1 mm 厚的石英玻璃比色皿中,测得 CS₂ 克尔响应曲线,见图 4,得到的光克尔信号半高全宽为 528 fs,底宽 2.6 ps,信号的后延带有明显的拖尾,光克尔信号应该是包含了分子非线性响应和电子非线性响应两部分,而拖尾部分的原因是分子非线性响应造成的,一般文献报道 CS₂ 的 1.6~2 ps 的弛豫时间,测试结果与文献报道的结果类似。盛装

CS₂ 的玻璃器皿采用石英,石英玻璃的损伤阈值为 8 000 GW/cm²,实验中光强在 10~400 GW/cm² 范围,远远低于石英玻璃损伤阈值,石英玻璃的三阶非线性折射率为~3.2×10⁻²⁰ m²/W,同样在飞秒光透过情况下,比 CS₂ 的非线性折射率约小两个数量级,故可以不用考虑石英玻璃样品池对测量结果的影响。

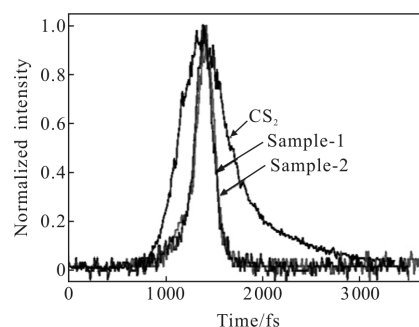


图 4 光开关玻璃和 CS₂ 的光学克尔信号

Fig.4 Optical Kerr signals of the optical shutter glasses and CS₂

采用超快飞秒光克尔门技术对光开关玻璃的光克尔信号进行测试,sample-3 的克尔信号本底 4 mV,信号强度 220 mV;sample-2 的克尔信号本底 8 mV,信号强度 70 mV;sample-1 的克尔信号本底 5 mV,信号强度 30 mV;在同样光强度下的 1 mm 厚的 CS₂ 信号产生的克尔信号幅度为 860 mV,sample-1、sample-2 和 sample-3 的克尔信号半高宽度大约为 204、225、220 fs。图 4 给出了 CS₂ 和光开关玻璃的典型光学克尔信号,可以看出,光开关玻璃的克尔信号具有好的对称性,接近高斯线型分布,响应曲线与激光脉冲形状基本一致,这说明超快光学非线性响应可认为主要是电子极化,研制的光开关玻璃是克尔介质的一个比较好的候选材料。

根据相同的泵浦功率下获得的参考介质 CS₂ 与光开关玻璃的克尔信号透射强度,比较计算得到光开关玻璃的三阶非线性极化率 χ⁽³⁾为^[14]:

$$\chi^{(3)} = \left(\frac{n_0}{n_r} \right)^2 \left(\frac{T}{T_r} \right)^{1/2} \left(\frac{l_r}{l} \right) \chi_r^{(3)} \quad (4)$$

式中:n 为线性折射率;T 为克尔信号强度;l 为材料的有效长度,下标 r 表示参考介质。根据非线性折射率 n₂ 与三阶非线性极化率 χ⁽³⁾的理论公式,n₂(cm²/W)=(0.0395/n₀²)χ⁽³⁾(esu)进行换算,三阶非线性极化率 χ⁽³⁾使用国际单位制与高斯单位制之间的关系为,χ³(m²/V²)=1.4×10⁻⁸χ⁽³⁾(esu),即 1(esu)=1.4×10⁻⁸(m²/V²)。表 1 给

出光开关玻璃和标准参考介质的折射率、光谱透射率截止波长、克尔信号透射率和非线性系数等光学性质参数。

由表 1 可以看出, 光开关玻璃的线性折射率变化不大, 光开关玻璃的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的变化趋势与线性折射率 n_0 、短波介质波长 $\lambda(s)$ 的变化趋势是一致的, 即当 $\lambda(s)$ 、 n_0 变大时, $\chi^{(3)}$ 和 n_2 值变大, 克尔信号的幅度与光谱透射率截止波长 $\lambda(s)$ 的变化趋势一致。图 5 为光开关玻璃的拉曼光谱图。可以看

出, sample-1 最强的拉曼散射峰值, 与已有的研究报告^[13, 15]的 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ 三元玻璃的特征拉曼谱 430、668、750 cm^{-1} 比较接近, 由于增加 GeO_2 , 拉曼散射峰值在 456、680、750 cm^{-1} 。对于 sample-3 和 sample-2, 随着 PbO 和 Bi_2O_3 增加, 最强的拉曼散射峰在 730~742 cm^{-1} 附近, 相对于左侧的肩峰 653 cm^{-1} 和低频移区 400 cm^{-1} 拉曼峰强度增加, sample-3 和 sample-2 的三阶非线性极化率接近, 远大于 sample-1, 说明添加 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 可以提高光开关玻璃三阶光学非线性。

表 1 光开关玻璃和标准参考介质 CS_2 的光学性质参数

Tab.1 Optical properties parameters of optical shutter glasses and standard reference medium CS_2

Glass	Composition	L/mm	n_0	$\lambda(s)/\text{nm}$	T/mV	$\chi^{(3)}$ ($3.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$)	n_2 / $\text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$
	CS_2	1.0	1.628	-	860	1	3.23×10^{-14}
Sample-1	$\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-GeO}_2$	3.0	1.96	351	30	0.08	0.18×10^{-14}
Sample-2	$\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	2.0	2.00	381	70	0.20	0.44×10^{-14}
Sample-3	$\text{TeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	3.0	2.10	388	220	0.26	0.56×10^{-14}

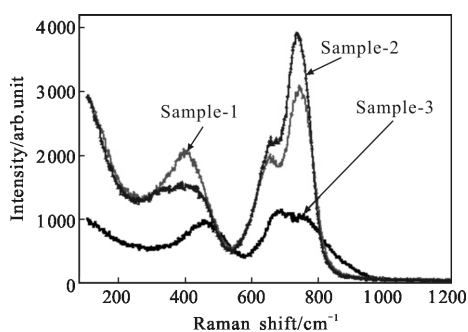


图 5 光开关玻璃的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of the optical shutter glasses

3 结论

将碲酸盐玻璃作为主要研究对象, 通过改变玻璃材料成分, 以碲酸盐玻璃为基本化学组成, 设计并制作了多个组成体系配方, 尝试制做具有较大的非线性折射率、时间响应快、吸收小的光开关玻璃。采用超快飞秒光克尔门技术研究了 CS_2 和光开关玻璃的光学特性, 光开关玻璃的克尔信号具有对称性好, 信号半高宽度 ~225 fs, 响应曲线与激光脉冲形状基本一致, 说明光开关玻璃恢复时间比脉冲宽度要快, 主要是电子极化, 三阶非线性极化率达到 $\sim 0.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 光开关玻璃的最好透过率达

到 ~81%(800 nm)。研究结果为寻求和开发具有飞秒超快时间响应、透明性好、较大克尔非线性系数等优良特性, 可替代 CS_2 的新型材料, 具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] Yuki Kondo, Hideyuki Inouye, Seiji Fujiwara, et al. Wavelength dependence of photo reduction of Ag^+ ions in glasses through the multiphoton process [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(3): 1244-1250.
- [2] Xu Shichao, Tan Wenjing, Si Jinhai, et al. Optimum heterodyning angle for heterodyned optical kerr gated ballistic imaging[J]. Optics Express, 2015, 23(2): 1800-1805.
- [3] Boyd Robert W. Nonlinear Optics [M]. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008: 212.
- [4] 沈元壤. 非线性光学原理 (上册)[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 40.
- [5] Huang Wenhan, Ray Chandra S, Day Debert E. Analysis in properties of nonlinear optical glass containing tellurite [J]. Glass and Enamel, 1996, 24(1): 1-5. (in Chinese)
黄文岳, Ray C S, Day D E. 含 TeO_2 的非线性光学玻璃的性质分析[J]. 玻璃与搪瓷, 1996, 24(1): 1-5.
- [6] Xiang Weidong, Wang Chengyu, Ding Zishang. Research progress of glass as a nonlinear optical material [J]. Glass

- and Enamel, 1994, 22(6): 27-34. (in Chinese)
向卫东, 王承遇, 丁子上. 非线性光学玻璃材料的研究进展[J]. 玻璃与搪瓷, 1994, 22(6): 27-34.
- [7] Yu B L, Bykov A B, Qiu T, et al. Femtosecond optical Kerr shutter using lead-bismuth-gallium oxide glass [J]. Optics Communications, 2003, 215: 407-411.
- [8] Naoki Sugimoto, Setsuro Itoa, Seiji Fujiwara, et al. Femtosecond and terahertz optical Kerr shutter switching in glass containing high concentration of Bi_2O_3 [J]. Optics Communications, 1999, 161: 47-50.
- [9] Tong Junyi, Tan Wenjiang, Si Jinhai, et al. Elimination of the coherent effect in the optical Kerr measurement of bismuth glass using super continuum[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109: 123104.
- [10] Tan Wenjiang, Zhou Zhiguang, Lin Aoxiang, et al. Femtosecond nonlinear optical property of a TeO_2 - ZnO - Na_2O glass and its application in time resolved three dimensional imaging[J]. Optics Communications, 2013, 291: 337-340.
- [11] Idrissi A, Bartolini P, Ricci M, et al. Time resolved optical Kerr effect analysis of urea-water system [J]. Journal of Chemical Physics, 2001, 114(15): 6774-6780.
- [12] Li Chunyan, Wu Yiming, Gao Limin, et al. Analysis of extinction ratio of a Glan-Taylor prism [J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(1): 173-177. (in Chinese)
李春艳, 吴易明, 高立民, 等. 格兰-泰勒棱镜消光比分析[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(1): 173-177.
- [13] Zhang Tianjie, Mao Yanli. Raman spectra study of tellurite glasses [J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2005, 16(4): 341-345. (in Chinese).
张天杰, 毛艳丽. 碲酸盐玻璃的拉曼光谱研究 [J]. 光散射学报, 2005, 16(4): 341-345.
- [14] Seiji Fujiwara, Koichiro Tanaka. Third-order nonlinear optical properties of chalcogenide glasses [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(8): 925-927.
- [15] Yang Qiong, Chen Dongdan, Qian Qi, et al. Effects of $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ codoping on thermal stability and raman spectral properties of tellurite glasses [J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(5): 1049-1053. (in Chinese)
杨琼, 陈东丹, 钱奇, 等. $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 掺杂对碲酸盐玻璃热学性质和拉曼光谱特性的影响 [J]. 无机材料学报, 2009, 24(5): 1049-1053.