

Ge-As-Se-Te 硫系玻璃的飞秒激光损伤特性

周伟杰^{1,2}, 马文强^{1,2}, 李 娆^{1,2}, 褚珞耀^{1,2}, 宋宝安^{1,2}, 戴世勋^{1,2}, 徐铁峰^{1,3}, 张培晴^{1,2*}

1. 宁波大学信息科学与工程学院红外材料及器件实验室, 浙江宁波 315211;
2. 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江宁波 315211;
3. 宁波海洋研究院, 浙江宁波 315832)

摘要: Ge-As-Se-Te(GAST) 硫族化物玻璃拥有超过 20 μm 的超宽透射范围, 是一种可应用于中红外 (MIR) 和远红外 (FIR) 波段的优良光学材料。通过熔融淬火法制备了 $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ ($x = 0, 10, 20, 30, 40 \text{ mol}\%$) 系列硫系玻璃, 采用不同波长 (800 nm, 3 μm 和 4 μm)、功率和重复频率的飞秒激光辐照硫系玻璃, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 和拉曼光谱等手段研究了 GAST 的激光损伤特性。研究结果表明, $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 玻璃的激光诱导损伤阈值 (LIDT) 随着样品中 Ge 含量的增加而增加, 在 800 nm 下 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 玻璃的 LIDT 达到最高 40.16 mJ/cm^2 。随着飞秒激光波长增加, 系列玻璃的 LIDT 也逐步增加, $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 在 4 μm 激光辐照下 LIDT 达到 81.09 mJ/cm^2 。此外, 研究结果表明样品 LIDT 随着激光的脉冲辐照数量和重复率的增加将逐渐减小。

关键词: 硫系玻璃; 飞秒激光; 激光诱导损伤阈值

中图分类号: TN213 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20210222

Femtosecond laser damage characteristics of Ge-As-Se-Te chalcogenide glass

Zhou Weijie^{1,2}, Ma Wenqiang^{1,2}, Li Rao^{1,2}, Chu Geyao^{1,2}, Song Baoan^{1,2},
Dai Shixun^{1,2}, Xu Tiefeng^{1,3}, Zhang Peiqing^{1,2*}

1. Laboratory of Infrared Materials and Devices, Faculty of Electrical and Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo 315211, China;
3. Ningbo Institute of Oceanography, Ningbo 315832, China)

Abstract: Ge-As-Se-Te (GAST) chalcogenide glass has ultra-wide transmission range of more than 20 μm , an excellent optical material that can be applied in mid-infrared (MIR) and far-infrared (FIR). In this work, the $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ ($x=0, 10, 20, 30, 40 \text{ mol}\%$) chalcogenide glasses were prepared by the fusion quenching method, and the optical properties were tested. The sample glass was irradiated with femtosecond lasers of different wavelengths (800 nm, 3 μm and 4 μm), different powers and repetition frequencies, and the laser damage characteristics of GAST were studied by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. With the increase of Ge content, the laser-induced damage threshold (LIDT) at 800 nm reaches a maximum of 40.16 mJ/cm^2 at $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$. The LIDT increase with wavelength of the femtosecond laser and reaches 81.09 mJ/cm^2 at 4 μm . In addition, the results show that LIDT will gradually decrease as the number of laser pulses and the repetition rate increase.

收稿日期: 2021-04-03; 修订日期: 2021-06-23

基金项目: 国家自然科学基金 (62075107, 61935006, 62090064); 宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 周伟杰, 男, 硕士生, 主要从事红外材料及其器件方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 张培晴, 男, 研究员, 博士生导师, 博士, 主要从事红外光学材料及器件方面的研究。

Key words: chalcogenide glass; femtosecond lasers; laser-induced damage threshold (LIDT)

0 引言

硫系玻璃 (ChG) 是以元素周期表中 VI 主族中 S、Se、Te 为主并引入一定量的金属元素形成的非晶态无定形材料。具有超低的声子能量、超宽的中红外和远红外透射窗口, 极高的线性和非线性折射率^[1], 在中红外超连续谱光源^[2-3]、光纤激光器^[4-6]、红外感应^[7]和红外功率传输^[8-9]等领域具有重要的应用。目前主流的硫系玻璃有 S、Se 和 Te 基硫系玻璃, 其相应的红外截止波长为 8、12、16 μm ^[10]。其中, Te 基硫系玻璃由于超宽的红外透过范围是整个红外区域应用的首选材料。以 Te-As-Se 为代表的 Te 基硫系玻璃具有极高的非线性和高达 20 μm 红外截止波长, 受到研究者的广泛关注。然而, Te 基玻璃极高的非线性使其在超短脉冲激光作用下的非线性损伤阈值偏低, 且此类硫系玻璃存在易结晶、热稳定性较差等缺点, 需要通过组分优化提高热学稳定性及抗激光损伤阈值。研究表明, 在 ChG 中掺入一定量 Ge 元素可以改变玻璃网络的连通性, 有助于提高玻璃转化温度, 提高玻璃的热稳定性, 拓宽玻璃体系的光学带隙等^[1]。

Savage 等首次提出了 Ge-As-Se-Te (GAST) 玻璃有潜力成为 3~5 μm 和 8~12 μm 红外光学材料, 并研究了它们的玻璃形成区域和热学性质^[11]。Inagawa 等进一步研究了 GAST 玻璃的形成区域, 并将其纯化, 首次成功拉制成光纤^[12]。Shiryaev 等全面研究了 GAST 系统中的特征温度和结晶行为^[13]。在红外应用方面, Velmuzhov 等演示了基于 GAST 玻璃的用于分析水溶液的光纤传感器^[14]; Qi 等报道使用 GAST 光纤构成用于长波红外成像的光纤束^[15]; Zhao 等使用 GAST 玻璃光纤, 获得了 1.5~14 μm 的超连续光谱输出^[16]。尽管 GAST 玻璃在红外波段拥有了一系列的应用, 但是对于 GAST 玻璃及其光子器件的飞秒激光损伤特性尚未有报道。

文中在 $\text{Te}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$ 玻璃的基础上, 引入不同含量的 Ge 元素, 系统研究了其在红外波段的激光损伤特性, 包括不同波长、脉冲数和重复频率的飞秒激光对 GAST 玻璃的损伤阈值 (laser-induced damage threshold, LIDT) 的影响。结果表明, Ge 元素的引入能够

形成更加稳定的玻璃网络结构, 显著提高玻璃的 LIDT, 其中 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 组分的损伤阈值在 800、4 μm 分别为 46.09、81.09 mJ/cm^2 。此外, 文中对硫系玻璃在不同飞秒激光重复频率和辐照脉冲数量作用下的飞秒激光损伤特性也做了系统研究。

1 实验过程

$\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Te}_{20}\text{Se}_{40}$ 玻璃通过熔融淬冷工艺制备, 玻璃的制备使用高纯度原材料 (6N Ge、As、Te、Se)。将每个样品总质量统一设定为 8 g, 然后按照设定的组分 ($x=0、10、20、30、40$) 摩尔量配比, 使用分子计算器计算各个元素质量, 通过高精度电子天平称取原料。原料在充满氮气氛围的手套箱中精准称重, 然后将原料转移到预先清洁好的石英管 ($\varphi=9\text{ mm}$) 中, 使用真空分子泵对石英管内进行抽真空处理, 待管内真空度达到 10^{-3} Pa 以下时, 使用火焰枪对石英管的管口进行封管, 避免石英管中的原料发生氧化导致设计组分发生变化。随后将密封好的石英管置于摇摆炉中, 加热至 850 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 h, 使元素之间充分混合以确保烧制玻璃的均匀性。待石英管取出后, 迅速将其置于冷水中进行淬冷, 防止其内部出现结晶。为了消除玻璃内的应力, 将玻璃取出后置于退火炉中, 在略低于玻璃转化温度的温度下退火, 待其自然降温至室温温度即可完成处理。使用金刚线切割机将玻璃切成厚度约为 1.5 mm 的玻璃片, 并进行光学级别抛光, 最后得到厚度约为 1 mm 的实验样品。

在对样品进行光学测试和激光损伤实验前, 将样品置于充满乙醇环境的超声波浴中进行表面清洗。所有的物理和光学测试均在室温下进行, 使用椭圆偏仪 (IR-VASE mark II, J.A.Wollam) 测量 MIR 中玻璃的线性折射率 (n), 使用紫外可见近红外分光光度计 (Perkin Elmer Lambda 950) 和傅里叶红外分光光度计 (Nicolet 380) 测量样品的透射光谱和吸收光谱。

使用飞秒激光直写系统的微加工系统在样品玻璃表面打点, 用光学参量放大系统 (OPA) 对样品进行飞秒激光损伤操作。OPA 系统产生飞秒激光脉冲, 其波长范围从可见光到红外, 脉冲宽度为 130 fs, 重复频率从 1~1 000 Hz 可调。OPA 系统出射激光经过半波片、衰减器、偏振控制器控制光源的功率大小和偏振

方向。使用电子快门控制样品受到激光辐射的脉冲个数。最后使用 10× (NA=0.25) 的物镜将激光聚焦于样品表面,其聚焦的光斑直径约为 7.8 μm,功率计结合分束器实时检测聚焦于样品表面的激光功率,使用计算机控制的高精度三维平台对样品进行定位。通过 CCD 实时监测飞秒激光的处理过程。在实验过程中,使用具有不同功率强度、脉冲个数、波长、重复频率的飞秒激光研究其对样品的损伤特性。飞秒激光辐射之后,采用超景深显微镜和 SEM 观察样品表面的激光损伤形貌,使用显微拉曼光谱仪分析不同组分的样品,分析激光辐照前后的玻璃网络结构变化,利用线性回归法计算玻璃的 LIDT。

2 结果与分析

2.1 硫系玻璃光学性质

GAST 硫系玻璃的线性折射率如图 1(a) 所示,随着 Ge 含量的增加和 As 含量的减少,玻璃的折射率显

示出明显的下降,对于 As 含量为 40 mol% 的样品,其在 4 μm 处折射率为 2.94,而 As 含量为 0 mol% 的样品中折射率降低至 2.71,由于 As 原子的辐射半径比较大,其周围的电子云可能会出现扭曲并显示出比较高的 n 值。而 Ge 元素含量对玻璃中折射率变化影响比较小。

图 1 (b) 显示了样品的吸收光谱,随着 Ge 含量的增加,样品的吸收光谱呈现先逐渐变宽最后收窄的趋势,将线性吸收系数为 2 的带隙波长定义为吸收边界,吸收光谱的边界首先发生蓝移,在 $Ge_{30}As_{10}Se_{40}Te_{20}$ 达到最小,随着 As 在组分中消失,其边界则发生红移。ChG 的吸收边界取决于阴离子的平均电子亲和、玻璃网络中的平均键能和平均极化能^[17],在这些主要因素中,主要考虑前两个因素,对于具有化学计量组成的玻璃,Ge-Se 键之间的键能相对大于 As-Se 键能,因此具有更高 Ge 含量的玻璃具有很大的吸收边界,这对于增强玻璃光热稳定性具有价值。

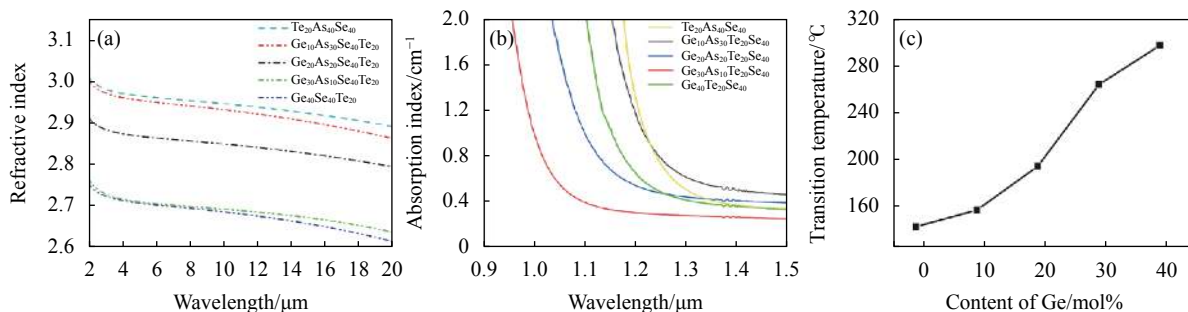


图 1 (a) 制备的硫系玻璃 ($Ge_xAs_{40-x}Se_{40}Te_{20}$, $x=0, 10, 20, 30, 40$) 在 2~20 μm 波段内的线性折射率; (b) $Ge_xAs_{40-x}Se_{40}Te_{20}$ 硫系玻璃的吸收光谱; (c) 玻璃转化温度变化随着 Ge 含量的变化

Fig.1 (a) Refractive index of the prepared chalcogenide glass ($Ge_xAs_{40-x}Se_{40}Te_{20}$, $x=0, 10, 20, 30, 40$) at 2-20 μm; (b) Absorption spectra of $Ge_xAs_{40-x}Se_{40}Te_{20}$ chalcogenide glass; (c) T_g of the glass as a function of Ge content

图 1 (c) 显示了实验制备的硫系玻璃的转化温度 (T_g), T_g 是用来衡量玻璃网络连通性的一种手段,其转变温度越高,玻璃的稳定性越好。因此从图 1(c) 中可以看出,随着 Ge 含量的增加,玻璃的热稳定性逐渐提高。

2.2 飞秒激光诱导玻璃损伤

当飞秒激光辐照在玻璃样品表面时,包括烧蚀和损伤在内的几种相互作用模式已经被探索。飞秒激光的损伤机理与纳秒脉冲或者更宽脉冲的激光造成的光学损伤不同,它主要是由于导带电子 (CBE) 的积

累过程引起的。这种由激光辐照引起的损伤主要包括 3 个过程。首先,多光子电离导致材料的外围电子由价带激发到导带,然后由于受激形成的电子和材料中的自由电子作为种子电子进一步吸收能量形成雪崩电离,在这个过程中受激电子的能量在碰撞中不停向下传递,形成大量的导带电子;最后,大量的导带电子聚集形成密集的等离子体,当等离子体的能量超过材料的阈值,材料就会表现出光学损伤。

采用线性回归算法计算出不同参数飞秒激光在玻璃样品中的损伤阈值。线性回归法是根据激光对

样品的损伤坑直径 (D) 和激光最大能量密度 (F) 之间的线性关系测量材料的 LIDT, 激光最大能量密度 (F)、损伤阈值 (F_{th}) 和损伤直径 (D) 之间有关系^[18]:

$$D^2 = 2\omega_0^2(\ln F - \ln F_{th}) \quad (1)$$

通过线性拟合得到 $D^2=0$ 时, 此时有 $F=F_{th}$, 同时 F 可以表示为^[19]:

$$F = 2P_a / (R\pi\omega_0^2) \quad (2)$$

式中: P_a 为激光的平均功率; R 为激光的重复频率; ω_0 为基模高斯光束 $1/e^2$ 能量处激光光束的半径; D 为激光在玻璃表面造成的损伤直径大小, 其值可以通过显微镜测量得到。

2.2.1 不同 Ge 含量 LIDT 变化

首先探究了不同 Ge 含量对硫系玻璃 LIDT 的影响。在实验中, 固定飞秒激光的中心波长为 800 nm, 重复频率为 1 kHz, 脉冲个数为 10000, 通过调节飞秒激光系统中的衰减片来调整辐照到样品表面的激光功率, 使用不同的激光功率打点的方式研究其对样品损伤特性的影响。最后采用超景深显微镜的 2D/3D 显示模式对样品进行观察和分析, 并测量其损伤的坑直径。

图 2(a) 和图 2(b) 分别是激光辐照后玻璃损伤的 2D 和 3D 图像, 随着激光功率的减小, 激光在玻璃表面造成的损伤直径变小, 同时造成的损伤坑深度也进一步变小。同时由于 800 nm 激光具有很强的热效应, 因此其损伤形貌接近正圆形。通过显微镜的测量结果计算得出了 GAST 玻璃的损伤阈值, 图 2(c) 为损伤阈值的线性拟合结果。Ge_xAs_{40-x}Se₄₀Te₂₀ ($x=0、10、20、30、40$) 玻璃的损伤阈值分别为为 24.16、29.95、41.93、48.36、33.05 mJ/cm²。LIDT 的变化趋势和玻璃的吸收边界非常相似, 这可以解释为: 具有较小的吸收边界的光学材料更可能积累导带电子并迅速达到导带电子的饱和状态, 从而导致微爆炸。具有较大的吸收边界的材料将减慢材料的导带电子积累, 从而增加 LIDT, 在制备的具有不同 Ge 含量的样品中, LIDT 的变化具有随着 Ge 含量变化而逐渐增大的趋势, 但当玻璃组分中的 As 含量为 0 时, LIDT 和吸收边界都有显著降低, 其具体形成原因将在后续章节中讨论。

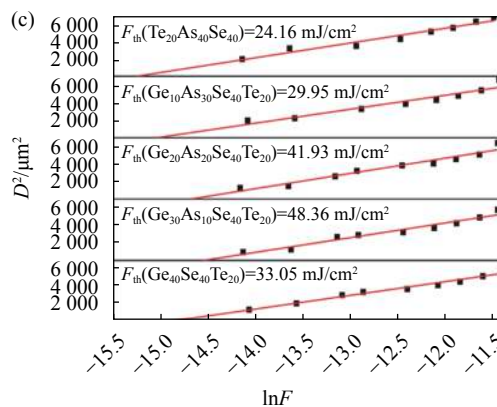
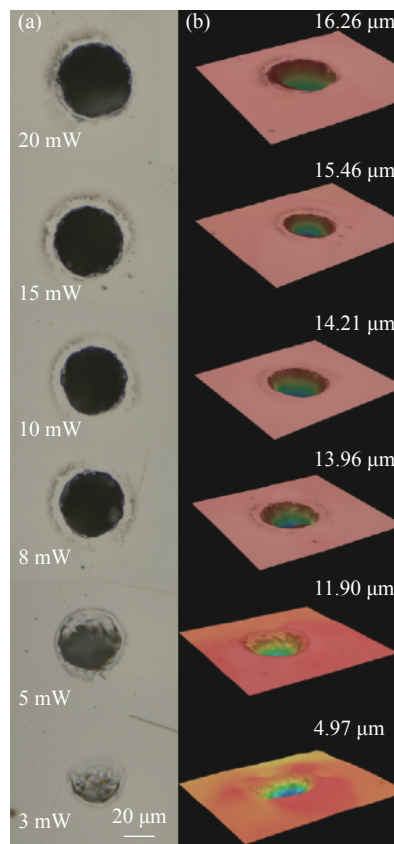


图 2 (a) 800 nm 波长下不同平均功率下的损伤 2D 光学显微镜图像; (b) 3D 模式; (c) 800 nm 下 LIDT 线性拟合结果

Fig.2 (a) 2D optical microscope images at different average powers at 800 nm; (b) 3D mode; (c) LIDT linear fitting result at 800 nm

2.2.2 不同波长下的 LIDT 变化

硫系玻璃在红外波段的良好透过性使得其能够在中红外光子器件中广泛应用, 而目前常用的飞秒激光加工光源通常为近红外激光, 所以有必要研究硫系玻璃在近红外到中远红外波段的飞秒激光损伤特性。对此, 笔者采用 OPA 激光产生中心波长分别为 800 nm、3 μm 和 4 μm 的飞秒激光进行玻璃的 MIR 损

伤测试。激光的平均功率为 20 mW 和 16 mW, 玻璃表面损伤的光学显微图像如图 3(a) 所示, 损伤坑 3D 图像如图 3(b) 所示, 从图中可以明显看出损伤面积随波长的增加而减小。从图 3(c) 中不同波长损伤形貌的 SEM 图中可以明显看出: 在 3、4 μm 的损伤周围形成了周期性亚波长结构, 这是由于玻璃发生多光子电离效应之后产生高浓度的等离子体, 该等离子体同入射激光的表面等离子体激元发生了相互干涉, 最终在损伤区域内形成了周期性结构。此外, 由于中心部分的激光能量较大, 激光脉冲烧蚀玻璃形成的等离子体加速膨胀导致了中心区域的微裂纹; 同时中心区域的热效应累积致使玻璃发生熔融, 在损伤中心区

域呈现较为光滑的表面。当使用 800 nm 激光辐照样品时, 此时由于硫系玻璃透过率远小于 3、4 μm 的透过率, 此时玻璃表现出了较强的光学吸收和热效应, 当激光脉冲被聚焦到样品表面时, 激光在焦点内形成的等离子体迅速将能量转移到晶格中, 从而增加温度和应力, 温度的升高导致了玻璃的熔化, 因此 800 nm 的损伤内部主要表现为熔融状的深坑。

对于波长为 3 μm 和 4 μm 的飞秒脉冲激光, 声子能量分别为 0.41 eV 和 0.31 eV, 材料在光致电离过程中从价带跃迁到导带吸收不同数目的光子, 这种吸收过程造成了不同程度的多光子电离、导带中等离子体累积速度和材料的宏观破坏。图 3(d) 总结 GAST 玻璃样品在不同波长下的 LIDT 变化趋势, 随着波长的变大, 其 LIDT 总体均有所增大, 在不同波长下, 不同组分的 LIDT 具有相同的趋势, Ge₃₀As₁₀Se₄₀Te₂₀ 在 4 μm 处达到最大的 LIDT 为 81.09 mJ/cm²。

2.2.3 不同脉冲个数的 LIDT 的变化

在前两节的工作中, 通过不同的激光能量和波长对不同组分的 GAST 玻璃进行辐照, 计算得出了 GAST 玻璃的损伤阈值变化。Ge₃₀As₁₀Se₄₀Te₂₀ 在多个波长下均表现出最高的损伤阈值, 这表示该组分具有优秀的稳定性, 能够用于硫系光子器件。为了更好地将其应用于各种红外器件中, 笔者进一步探索了不同的激光特性对该组分玻璃损伤的影响。

尽管飞秒激光脉冲持续时间很短, 但硫系玻璃仍然可以快速地传递热量。因此, 不同数量的脉冲个数对材料的损伤状态也有不同的影响。采用中心波长为 800 nm, 重复频率 1 kHz 的飞秒激光以不同的脉冲个数对材料进行辐照, 并分析不同的脉冲个数对材料损伤阈值的影响。从图 4(a) 不同脉冲个数的损伤 SEM 图中可以看到, 当脉冲数为 10 的时候, 损伤中心区域呈现出环形波纹。当脉冲数增加到 50 个时, 中心区域的波纹组件被一个深坑替代, 随着脉冲数的进一步增加, 中心区域的深坑深度越来越大, 同时损伤的表面增加放缓, 损伤中心表现出熔融的破坏。图 4(b) 为激光脉冲个数从 1 变化到 10000 时材料的损伤阈值变化情况。从图中可以看出, LIDT 随着脉冲个数的增加而降低。当脉冲个数较少时, LIDT 急剧下降, 这与 SEM 图像中的中心波纹消失并逐渐形成深坑对应。随着脉冲个数的进一步增加, LIDT 变化趋于平

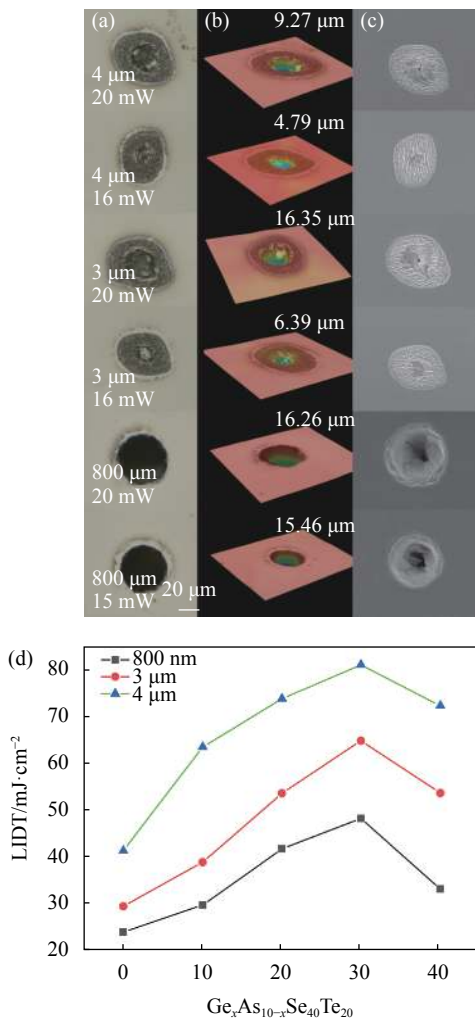


图 3 (a) 不同波长下不同平均功率下的损伤 2D 光学显微镜图像; (b) 3D 模式; (c) 损伤表面的 SEM; (d) 不同波长下的 LIDT 结果
Fig.3 (a) 2D optical microscope images with different wavelengths and average powers; (b) 3D view; (c) SEM of damage morphology; (d) LIDT results with different wavelengths

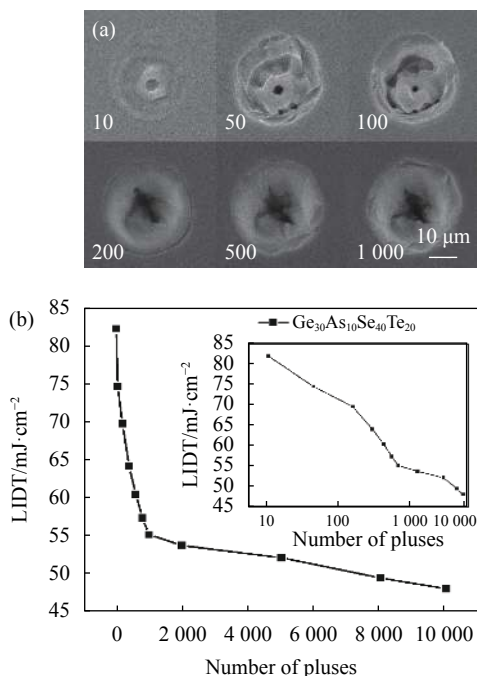


图 4 (a) 800 nm 波长下不同脉冲个数损伤形貌的 SEM 图像；
(b) LIDT 随着脉冲个数变化趋势图，插图对数显示

Fig.4 (a) SEM image of damage morphology of different pulse numbers at 800 nm; (b) LIDT changes with the laser pulse number, illustrations for the logarithmic display

稳。由此可以看出辐照的激光脉冲数量的变化对材料的损伤阈值影响遵循指数缺陷累积模型。

2.2.4 不同重复频率 LIDT 的变化

飞秒激光的重复频率对应飞秒激光微加工的关键参数，高重复频率的飞秒激光会引起严重的热效应，此时材料表现出明显的熔融现象。采用中心波长

为 800 nm，对每个重复频率辐照 1000 个脉冲。不同重复频率对材料的 LIDT 影响见图 5(b)。从图 5(a) 可以看出，对于一个固定的单脉冲能量，随着重复频率的降低，飞秒激光造成的损伤直径逐渐变大，随着重复频率的增加，玻璃的 LIDT 逐渐降低，当重复频率小于 100 时，LIDT 的变化比较缓慢，随着重复频率的增加，由于具有强烈的热效应，LIDT 呈现出急剧下降的趋势。

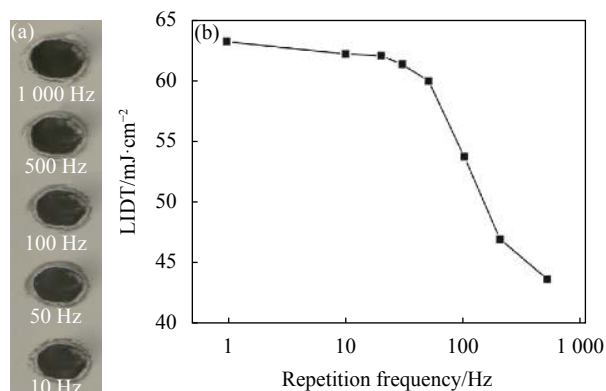


图 5 (a) 800 nm 飞秒激光不同重复频率辐照损伤光学显微镜图像；
(b) 激光重复频率在 1 kHz~1 Hz 变化时， $Ge_{30}As_{10}Se_{40}Te_{20}$ 的 LIDT

Fig.5 (a) Optical microscope image of damage by 800 nm femtosecond laser with different repetition frequencies; (b) $Ge_{30}As_{10}Se_{40}Te_{20}$ LIDT changes with different repetition frequencies from 1 Hz to 1 kHz

3 拉曼分析

针对实验中制备的一系列 GAST 玻璃样品的激光损伤阈值的变化，如图 6(a) 所示，对比原始拉曼光

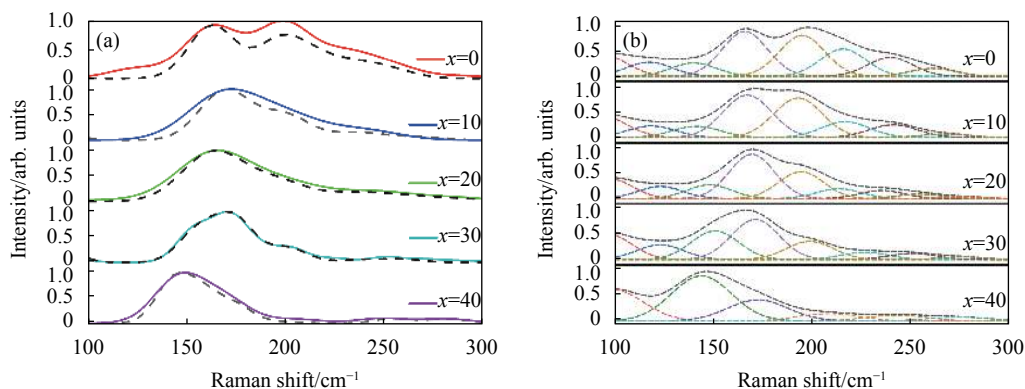


图 6 (a) $Ge_xAs_{40-x}Se_{40}Te_{20}$ 系列玻璃的拉曼光谱变化，实线为原始拉曼光谱，虚线为飞秒激光处理后；(b) $Ge_xAs_{40-x}Se_{40}Te_{20}$ 系列玻璃拉曼光谱分峰拟合结果

Fig.6 (a) Raman spectra of $Ge_xAs_{40-x}Se_{40}Te_{20}$ glasses. The solid line is the original Raman spectrum, and dashed line is after femtosecond laser processing; (b) Deconvoluted Raman spectra of $Ge_xAs_{40-x}Se_{40}Te_{20}$ glasses

谱(实线)和飞秒激光损伤后(虚线)的拉曼光谱发现,在飞秒激光处理后,主要减少的是位于 220 cm^{-1} 附近的 As-Se 结构,通过显微拉曼光谱来对玻璃结构的变化进行分析。如图 6(b) 所示,在 $\text{Te}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$ 拉曼光谱分峰拟合中,其主要有位于 165 cm^{-1} 的 As_2Te_3 结构、 194 cm^{-1} 的 AsTe_3 三角锥结构以及位于 220 cm^{-1} 附近的 As-Se 键振动以及更远处的 Se-Se 键的振动。随着 Ge 元素的掺入,玻璃体系原有的化学计量比被打破,首先受到影响是拉曼光谱上 220 cm^{-1} 附近的 As-Se,其光谱强度明显减弱,随着 Ge 元素的进一步掺入,原有玻璃体系中的 As-Te 结构也开始逐渐减弱,拉曼光谱的主峰逐渐向低频段偏移。在这一个阶段,掺入的 Ge 与 As、Te 形成 Ge-Se 和 Ge-Te 键,由于其键强明显大于 As-Se 和 As-Te,导致玻璃整体的平均化学键键能升高,其 LIDT 逐渐升高,这种情况在 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 中到达最大。最后 As 元素在玻璃体系中消失,玻璃体系中的 As-Se、As-Te 键消失,而 Ge-Te 结构在体系中大量增加,此时玻璃的原子比为 $(\text{Se}+\text{Te})/(2\text{Ge})=0.75$ 小于 1。这表明在玻璃体系中还存在一定的 Ge-Ge 键,这在图 6(b) 中 $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 的拉曼光谱中 250 cm^{-1} 也有表现。最后由于 As-Se、As-Te 结构的消失,而生成的 Ge-Te 和 Ge-Ge 两种结构键能均小于 AS-Se,因此 $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 组分的平均化学键能要小于 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 。这也解释了为什么 $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 的吸收边界和激光损伤阈值均要小于 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 。

4 结束语

通过熔融淬冷法制备了 $\text{Ge}_x\text{As}_{40-x}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 系列硫系玻璃,使用飞秒激光对 GAST 玻璃体系进行了激光损伤特性研究。通过不同激光参数系统研究了玻璃 LIDT,研究表明 Ge 元素的引入可以有效提升 GAST 玻璃的 LIDT。 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{40}\text{Te}_{20}$ 玻璃的激光诱导损伤阈值在 800 nm 和 $4\text{ }\mu\text{m}$ 分别达到了最高 40.16 mJ/cm^2 和 81.09 mJ/cm^2 ,是不含 Ge 的 Te-As-Se 玻璃的两倍。进一步研究表明,不同脉冲个数和重复频率对玻璃的 LIDT 有明显的影响。在不同重复频率下,由于热累积的程度不同,最后损伤的直径和深度也有差别。随着脉冲个数的增加,LIDT 表现为先急剧下降后缓慢变化的趋势。文中的研究结果对于 GAST 硫系玻璃

光子器件的飞秒光刻制备及中红外激光应用具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] Zhu L, Yang D, Wang L, et al. Optical and thermal stability of Ge-As-Se chalcogenide glasses for femtosecond laser writing [J]. *Optical Materials*, 2018, 85: 220-225.
- [2] Hudson D D, Antipov S, Li L, et al. Toward all-fiber supercontinuum spanning the mid-infrared [J]. *Optica*, 2017, 4(10): 1163-1166.
- [3] Wang Y, Dai S, Li G, et al. 1.4–7.2 μm broadband supercontinuum generation in an As-S chalcogenide tapered fiber pumped in the normal dispersion regime [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(17): 3458-3461.
- [4] Cui J, Xiao X, Xu Y, et al. Mid-infrared emissions of Dy^{3+} doped Ga-As-S chalcogenide glasses and fibers and their potential for a 4.2 μm fiber laser [J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(8): 2089-2102.
- [5] Woodward R I, Hudson D, Fuerbach A, et al. Generation of 70-fs pulses at 2.86 μm from a mid-infrared fiber laser [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(23): 4893-4896.
- [6] Zeng Jianghui, Zhang Peiqing, Zhang Qian, et al. Dispersion compensation of chirped fiber grating in chalcogenide fiber laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(10): 1005007. (in Chinese)
- [7] Lin Changgui, Guo Xiaoyong, Wang Xianfeng, et al. Precision molding of As_2Se_3 chalcogenide glass aspheric lens [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(7): 0742002. (in Chinese)
- [8] Yang C, Wang X, Su J, et al. Spectroscopy analysis of mixed organic liquid detection with $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ glass-tapered fiber [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 500: 377-381.
- [9] Liu Yichao, Zhou Yao, Zhao Jianxing, et al. Surface enhanced nonlinear absorption of chalcogenide $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ film [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(12): 20201071. (in Chinese)
- [10] Kim W, Nguyen V, Shaw L, et al. Recent progress in chalcogenide fiber technology at NRL [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 431: 8-15.
- [11] Savage J, Webber P, Pitt A. The potential of Ge-As-Se-Te glasses as 3–5 μm and 8–12 μm infrared optical materials [J]. *Infrared Physics*, 1980, 20(5): 313-320.
- [12] Inagawa I, Iizuka R, Yamagishi T, et al. Optical and thermal properties of chalcogenide Ge-As-Se-Te glasses for IR fibers [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987, 95: 801-808.

- [13] Shiryayev V, Adam J L, Zhang X. Calorimetric study of characteristic temperatures and crystallization behavior in Ge-As-Se-Te glass system [J]. *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 2004, 65(10): 1737-1744.
- [14] Velmuzhov A, Shiryayev V, Sukhanov M, et al. Fiber sensor on the basis of $\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$ glass for FEWS analysis [J]. *Optical Materials*, 2018, 75: 525-532.
- [15] Qi S, Zhang B, Zhai C, et al. High-resolution chalcogenide fiber bundles for longwave infrared imaging [J]. *Optics Express*, 2017, 25(21): 26160-26165.
- [16] Zhao Z, Wu B, Wang X, et al. Mid - infrared supercontinuum covering 2.0–16 μm in a low - loss telluride single - mode fiber [J]. *Laser Photonics Reviews*, 2017, 11(2): 1700005.
- [17] Yang Z, Luo L, Chen W. Red color GeSe_2 - based chalcogenide glasses for infrared optics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(7): 2327-2329.
- [18] Messaddeq S, Vallée R, Soucy P, et al. Self-organized periodic structures on Ge-S based chalcogenide glass induced by femtosecond laser irradiation [J]. *Optics Express*, 2012, 20(28): 29882-29889.
- [19] Sudrie L, Couairon A, Franco M, et al. Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(18): 186601.