

文章编号:1001-5132 (2010) 01-0109-06

# Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系玻璃的三阶非线性研究

陈飞飞, 徐铁峰, 戴世勋

(宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 通过飞秒 Z 扫描实验, 在 800 nm 的波长下对 1 组高氧化铋含量的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 三元系统玻璃的非线性光学性质进行了研究. 结果表明: TiO<sub>2</sub> 含量对该三元玻璃的三阶非线性性能影响很大, 非线性折射率  $\gamma$  值随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而增大, 其最大值高达  $8.85 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ , 与部分硫系玻璃的  $\gamma$  值相当. 同时, 计算结果得到 TiO<sub>2</sub> 对玻璃三阶非线性性能的影响主要来自于 Bi-O-Ti<sup>4+</sup>非桥氧离子, 它的超极化率  $a^{(3)}$  为  $1.32 \times 10^{-33} \text{ esu} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{unit}^{-1}$ . 此外, 研究还观察到当入射光子能量  $h\nu$  处于 0.73 倍带隙能  $E_{\text{opg}}$  时, 非线性吸收系数  $\beta$  的增强. 通过计算玻璃的品质因素, 还表明 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 玻璃是优良的非线性光学材料, 它在实际通信波段有着极高的应用潜力.

**关键词:** 铋酸盐玻璃; Z 扫描; 三阶非线性

**中图分类号:** TQ171.73<sup>+</sup>4; O437.5 **文献标识码:** A

近年来, 非线性光学已经成为人们研究热点, 对非线性材料的研究也得到了进一步深入. 在众多非线性光学材料中, 重金属氧化物玻璃特别是铋酸盐(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)玻璃由于其无毒性、较高折射率、较好的热化学稳定性、较高的光学损伤阈值以及易于加工成膜和纤维等优点, 近几年得到了大量的研究及应用<sup>[1-4]</sup>. 日本研究者已在 2004 年研制出非线性系数  $g$  为  $1360 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$  的铋酸盐玻璃光纤<sup>[5]</sup>, 是迄今为止报道的最大非线性系数光纤, 并且利用该光纤在光波长转换和超连续脉冲产生应用领域获得了成功. 通过对铋酸盐玻璃结构的研究<sup>[6]</sup>, 拥有着高超极化率的[BiO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>原子团是其巨大三阶非线性的主要来源. 随着研究的深入, 还发现随着玻璃组分的改变, 玻璃的三阶非线性效应也会发生一些改变. 如在铋酸盐玻璃中引入高折射率的过渡金属氧化物成为提高其三阶光学非线性的重要

手段. 其中, 二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)由于有着极高的线性折射率<sup>[7]</sup>一直被认为是良好的非线性光学材料, 因此被认为在铋酸盐玻璃中加入 TiO<sub>2</sub> 能够极大地提高其非线性效应. 然而, 国内外关于 TiO<sub>2</sub> 掺杂的铋酸盐玻璃的非线性性质却鲜有报道.

笔者对 TiO<sub>2</sub> 掺杂的铋硼玻璃系统的三阶非线性性能做了详细的研究. 主要分析了 TiO<sub>2</sub> 含量对玻璃的线性折射率以及光学带隙的影响, 以及它们对玻璃三阶非线性的关系; 并用 Z 扫描实验测量了玻璃三阶非线性性能, 并且还通过计算品质因素评估了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 三元玻璃在非线性光器件中的应用价值.

## 1 实验

玻璃熔制实验采用分析纯的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、

TiO<sub>2</sub>作为原料.按照表1所列的玻璃组分称取原料150 g,放入100 mL的铂金坩锅中于1200℃熔融,搅拌,澄清.将熔制的玻璃液浇注到铁模上,然后移入预热到一定温度(玻璃转变温度 $T_g$ 附近)的精密温控马弗炉中保温2 h,然后在该炉中以10℃·h<sup>-1</sup>的降温速率降至室温.退火好的样品经过打磨抛光,加工成Φ10 mm×2 mm的玻璃薄片以进行进一步的光学性质测量.

样品的密度和折射率分别采用Archimedes排水法和韩国SAIRON公司SPA4000型棱镜耦合仪(测量波长为632.8 nm)进行测量.各个玻璃样品可见光波段(400~700 nm)的吸收光谱的测量使用Perkin-Elmer-Landa 950UV/VIS/NIR型分光光度计.用Z扫描来测量样品在800 nm波长下的三阶光学非线性参数,测试装置如图1所示.光源采用的泵浦光源是美国Coherent公司的Ti宝石激光器,输出脉宽为200 fs,功率稳定性为±3%.激光束通过45%半透半反分光镜(BS)将光分成2束.反射光用光探测器D1接收,透射的光束经焦距为150 mm的正透镜L会聚后入射到样品上,其激光束腰半径约为32 μm,透过小孔S后的光束被光探测器D2接收.光探测器D1和D2分别输入双通道功率计(Coherent EM2000型),在功率计上可读出2束光

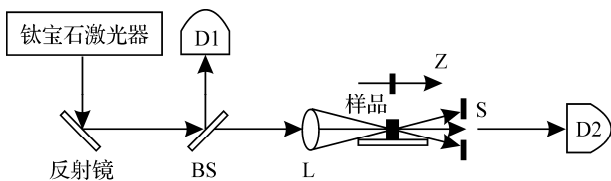


图1 Z扫描实验装置图

的光强比值.所有光学测量都在室温下进行.

## 2 结果

### 2.1 密度和线性折射率

从表1可知,随着玻璃中TiO<sub>2</sub>含量的增加,玻璃的密度 $d$ 以及线性折射率 $n_0$ 都随之增加,这主要是由于Ti<sup>4+</sup>离子的高配位数以及高极化率引起的.根据经验的Miller法则<sup>[11]</sup>,无机材料的三阶非线性效应能够随着玻璃线性折射率的增加而增加,而通过以下的Z扫描实验,很好地证明了该假设的正确性.

### 2.2 光学带隙

玻璃的光学带隙 $E_{\text{opt}}$ 在近年来的研究中也认为和三阶非线性有很大的联系.相关的研究结果表明<sup>[12-13]</sup>,一般有着较窄光学带隙的玻璃有着较高的三阶非线性性能.玻璃样品的吸收光谱如图2插图所示,可以发现随着TiO<sub>2</sub>含量的增加,玻璃的紫外吸收限向长波长方向移动.由于玻璃的紫外吸收限与内部原子中导带到价带的电子跃迁有关,因此可用它来确定光学带隙.一般采用Tauc曲线的方法<sup>[14-15]</sup>来计算光学带隙的具体值,其公式如下:

$$\alpha hv = B(hv - E_{\text{opt}})^m, \quad (1)$$

其中, $a$ 为线性吸收系数; $hv$ 为入射光子能量; $m$ 为与引起光吸收的电子跃迁种类有关的参数,玻璃中一般取 $m=2$ <sup>[16]</sup>;  $B$ 是与带尾相关的常数与最终计算值无关.所得到的Tauc曲线如图2所示,通

表1 各个玻璃样品的线性及非线性参数

样品编号和组分/(mol%)				密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	线性折射率 $n_0$	光学带隙 $E_{\text{opt}}/\text{eV}$	非线性折射率 $\gamma$ /(10 <sup>-14</sup> cm <sup>2</sup> ·W <sup>-1</sup> )	三阶电磁系数 $\chi^{(3)}/(10^{-12}\text{esu})$
试验号	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>					
BBT1	70	25	5	6.966	2.1352	2.203	2.302	0.664
BBT2	70	20	10	7.012	2.1698	2.156	5.050	1.505
BBT3	70	15	15	7.184	2.2079	2.123	8.853	2.731
	70Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15SiO <sub>2</sub> <sup>[8]</sup>			-	-	-	1.60	-
	25Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -37.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -37.5ZnO <sup>[9]</sup>			-	1.91	-	0.29	-
	75GeS <sub>2</sub> -10Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -10CsI-5AgS <sup>[10]</sup>			-	-	-	7.50	-

过将曲线中的线性部分进行拟合, 得到的横轴上的截距即为所求的光学带隙  $E_{\text{opt}}$ . 从图 2 中可知, 随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 玻璃的光学带隙从 2.202 eV 减小到 2.106 eV, 这个现象主要是由于 Ti<sup>4+</sup> 离子进入玻璃网络形成了非桥氧键(即 Bi-O-Ti<sup>4+</sup>)<sup>[17]</sup>而引起的. 此外, Ti<sup>4+</sup> 离子中有 1 对空的  $d$  电子轨道<sup>[7,16]</sup>, 它的引入将带来非线性效应的巨大提升.

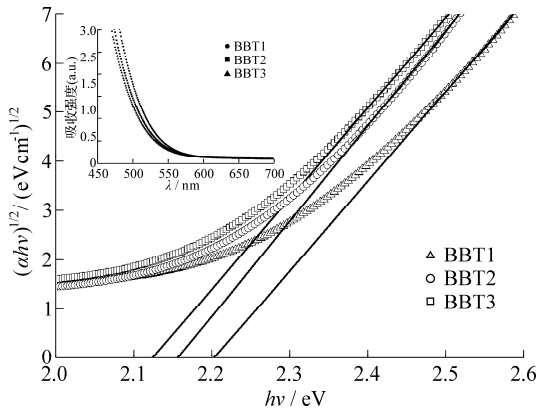


图 2 各个玻璃样品的 Tauc 曲线(插图为玻璃样品可见波段的吸收光谱)

### 2.3 三阶非线性

采用  $Z$  扫描在 800 nm 的波长下测量了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 三元系统玻璃的三阶非线性性能. 需要指出的是, 由于实验中使用的功率很低(55 mW)以及铋酸盐玻璃的高热稳定性, 所以热效应对玻璃非线性的影响可以忽略. 图 3 是玻璃样品 BBT3 的  $Z$  扫描曲线, 从图中可以看谷前峰后的现象, 这说明该玻璃样品有着自聚焦效应, 也就是说它的非线性折射率为正; 此外, 峰浅谷深的不对称形状说明有非线性吸收的存在, 且入射光能量  $h\nu$  处于  $E_{\text{opt}}/2 < h\nu < E_{\text{opt}}$  范围内, 因此可以认为该非线性吸收属于双光子吸收<sup>[9,16]</sup>. 在其他样品中也观察到这种现象. 将  $Z$  扫描曲线用下列公式进行拟合<sup>[15]</sup>, 以得到非线性折射率  $\gamma$  和双光子吸收系数  $\beta$ :

$$T(x) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\psi, \quad (2)$$

$$x = \frac{z}{z_0} = \frac{2z}{k\omega_0^2}, \quad (3)$$

其中,  $\Delta\phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$ ,  $\Delta\psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$ ,  $L_{\text{eff}} = [1 - e^{-\alpha L}]/\alpha$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ ;  $L$  为样品厚度;  $\alpha$  为线性吸收系数;  $k$  为波矢;  $\omega_0$  为激光的束腰半径. 拟合得到的  $\gamma$  值见表 1, 可看到随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 非线性折射率  $\gamma$  也随之增加, 此结果和前面理论分析的结果一致, 即 Ti<sup>4+</sup> 离子对玻璃的非线性性能影响很大. 特别需要指出的是, 本次实验测得最大  $\gamma$  值达到了  $8.853 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ , 远远超出了以前所报道的掺氧化硅<sup>[8]</sup>或氧化铋的铋硼<sup>[9]</sup>玻璃的值, 甚至于某些硫系玻璃<sup>[10]</sup>的  $\gamma$  值相当.

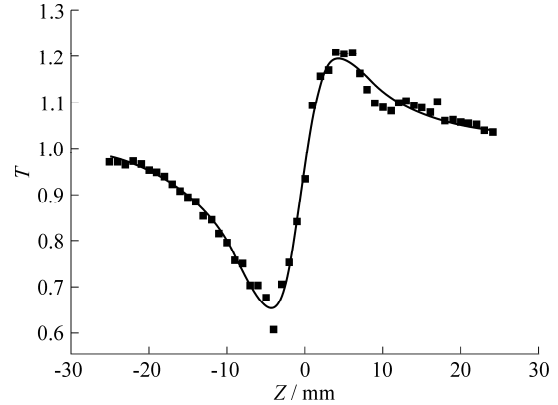


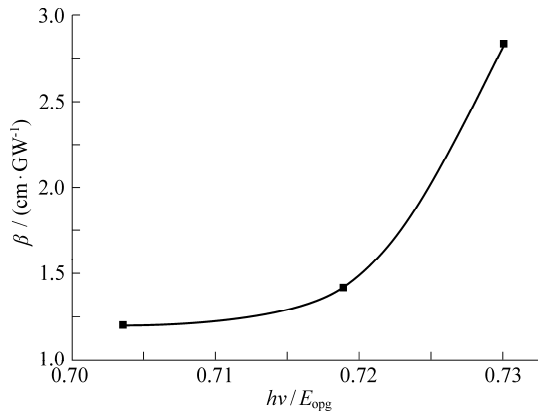
图 3 玻璃样品 BBT3 的闭孔  $Z$  扫描曲线

此外, 研究也得到了各个样品的非线性吸收系数  $\beta$ . 由于 800 nm 波长的光子能量  $h\nu$  大小为 1.55 eV, 这个值处于各个样品的半带隙和全带隙之间, 进一步说明非线性吸收属于双光子吸收<sup>[19]</sup>, 这和上述  $Z$  扫描曲线分析的结果一致. 由于间隙状态<sup>[20]</sup> (Gap State) 的存在, 双光子吸收系数  $\beta$  和归一化光子能量  $(h\nu/E_{\text{opt}})$  之间有着很强的联系. Aversa<sup>[21]</sup> 报道了当入射光  $h\nu$  接近间隙状态时, 固体介质能够产生双光子的谐振作用, 从而大大地提高  $\beta$  值. 因此, 将本次实验得到的  $\beta$  值和  $h\nu/E_{\text{opt}}$  作图(图 4), 可以看到当  $h\nu/E_{\text{opt}}$  接近 0.73 时,  $\beta$  值出现一个极值. 说明玻璃的间隙状态处于  $0.73E_{\text{opt}}$  处.

最后, 根据非线性折射率  $\gamma$  和非线性吸收系数  $\beta$ , 可以分别计算得到各个样品的三阶电磁系数  $\chi^{(3)}$  的实部和虚部<sup>[22]</sup>, 如下式:

$$\text{Re}\{\chi^{(3)}\} = 2n_0^2 \varepsilon_0 c \gamma, \quad (4)$$

$$\text{Im}\{\chi^{(3)}\} = n_0^2 \varepsilon_0 c^2 \beta / \omega, \quad (5)$$

图4  $\beta$  与  $h\nu/E_{\text{opg}}$  的变化曲线

其中,  $\omega$  为光频率为  $3.75 \times 10^{14}$  Hz;  $\epsilon_0$  为真空中的介电常数;  $c$  为真空中的光速. 样品的三阶电磁系数  $\chi^{(3)} = (\text{Re}\{\chi^{(3)}\}^2 + \text{Im}\{\chi^{(3)}\}^2)^{1/2}$ , 计算结果见表 1, 从表 1 的数据可看到  $\chi^{(3)}$  的增长趋势和线性、非线性折射率一样, 都随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加而增加. 因此, 可以认为  $\text{TiO}_2$  能够促进铋酸盐玻璃的三阶非线性性能的提升, 是一种性能良好的网络修饰体.

### 3 讨论

本次研究的结果已经得出  $\text{TiO}_2$  含量对玻璃三阶非线性有很大的影响, 它主要以非桥氧离子  $\text{Bi-O-Ti}^{4+}$  的形式来影响玻璃非线性性能, 因此计算  $\text{Bi-O-Ti}^{4+}$  的超极化率  $a^{(3)}$  显得尤为重要. 一般可通过计算玻璃的三阶电磁系数  $\chi^{(3)}$  来推算出玻璃中各个原子团的  $a^{(3)}$  值<sup>[23]</sup>, 推导公式如下:

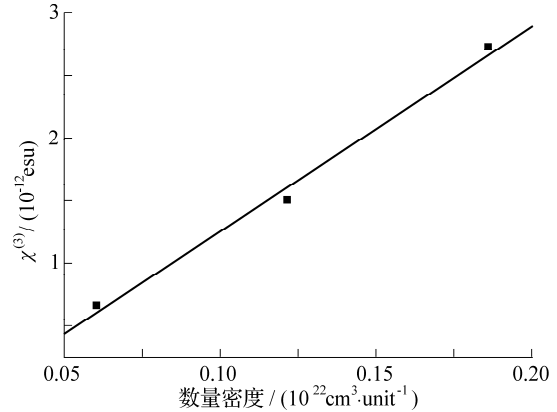
$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{L(\omega)L(\omega_1)L(\omega_2)L(\omega_3)}{24} \sum N_i a_i^{(3)}, \quad (5)$$

其中,  $L(\omega) = (n_0^2 + 2)/3$  是洛伦茨局部场因子,  $N_i$  各个结构单元的数量密度可以通过材料的组分和密度计算得到. 对于 Z 扫描来说<sup>[22]</sup>, (5)式可以化简为:

$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) = \frac{L(\omega)^4}{24} \sum N_i a_i^{(3)}. \quad (6)$$

根据(6)式, 得到  $\text{Bi-O-Ti}^{4+}$  的超极化率  $a^{(3)}$  约为  $1.32 \times 10^{-33} \text{ esu} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{unit}^{-1}$ , 即图 5 中线性拟合的斜率. 这个值远大于文献<sup>[23]</sup>的  $\text{Bi-O-Li}^+$ ,  $\text{Bi-O-Zn}^{2+}$  和

$\text{Bi-O-Pb}^{2+}$  的  $a^{(3)}$  值, 该结果再一次验证了  $\text{TiO}_2$  对玻璃三阶非线性性能提升的重要性.

图5 非桥氧离子  $\text{Bi-O-Ti}^{4+}$  的数量密度与  $\chi^{(3)}$  的线性拟合

固体材料在实际光器件的应用中, 特别是在全光开关中的应用时, 通常采用品质因素来进行评估. 一般采用的品质因素有 2 个<sup>[18,22]</sup>.

$$W = \gamma I_0 / \alpha \lambda > 1, \quad (7)$$

$$T = \beta \lambda / \gamma < 1, \quad (8)$$

其中,  $I_0$  是激光的峰值功率为  $1.5 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 品质因素  $W$  定义的是评估线性吸收对全光开关性能的影响, 通过计算得到 3 个样品 BBT1、BBT2 和 BBT3 的  $W$  值分别为 0.34, 0.84, 1.2, 也就是说  $W$  值随着玻璃  $\text{TiO}_2$  含量的增加而增加, 这说明  $\text{TiO}_2$  能够克服线性吸收对非线性折射的影响而增加材料的实用性, 而含  $\text{TiO}_2$  最高的样品  $W$  值已经满足应用到全光开关的所需条件. 其次, 品质因素  $T$  定义的是评估非线性吸收对全光开关性能的影响, 计算得到 BBT1、BBT2 和 BBT3 的  $T$  值分别为 4.2, 2.26, 2.55, 此时的各个样品都不满足实际光器件应用的条件. 这说明非线性吸收严重影响了玻璃做为全光开关材料的性能. 然而, 由于本次实验中的非线性吸收主要来自于双光子吸收, 而双光子吸收的影响可以通过增加光波长使入射光能量小于半带隙来避免<sup>[24]</sup>. 因此, 可以预见当入射光波长达到  $1.31 \mu\text{m}$  或者  $1.55 \mu\text{m}$  的通信波段时<sup>[25]</sup>, 非线性吸收的影响将大大减小, 从而使材料的重新获得在全光开关应用的条件.

另一方面, 双光子吸收作为材料非线性的一

种, 虽然对于全光开关是不利因素, 但是作为光限幅器, 其却扮演了主要角色. Maciel 等人<sup>[26]</sup>认为做为一种光限幅材料, 需要满足: (1)光透过率高; (2)非线性吸收系数  $\beta$  于线性吸收系数  $a$  的比值高. 将这 2 个条件与本次研究的玻璃样品对照, 可以发现: (1)所有文中样品的透过率都非常高, 它们在 800 nm 处的光损耗主要是由光在玻璃上下表面的折射与上表面微弱的反射造成的; (2) 3 个玻璃样品 BBT1、BBT2 和 BBT3 的  $\beta/a$  值分别为  $9.58 \times 10^{-14}$ ,  $12.7 \times 10^{-14}$ ,  $20.3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ , 因此, 含  $\text{TiO}_2$  最高的玻璃样品最具有成为光限幅材料的潜力. 这个结果再一次证明,  $\text{TiO}_2$  有着对玻璃非线性性能上的加强作用, 而且  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  三元系统玻璃是非常优良的光学非线性材料.

## 4 结论

详细研究了  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  三元系统玻璃的线性和非线性光学性能, 并且评估了其在全光开关以及光限幅器件中的应用潜力. 结果表明:  $\text{TiO}_2$  含量对玻璃的光学性能影响很大, 玻璃的三阶非线性光学性能随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加而增强, 有着最高  $\text{TiO}_2$  含量的玻璃样品完全能够满足工作在通信波段的全光开关以及光限幅器件的要求. 因此, 可以认为掺  $\text{TiO}_2$  的铋硼玻璃是一种非常优良的非线性光学材料, 在实际光学应用中有着巨大的潜力.

### 参考文献:

- [1] Fujiwara S, Suzuki T, Sugimoto N, et al. THz optical switching in glasses containing bismuth oxide[J]. *J Non-cryst Solids*, 1999, 259:116-120.
- [2] Sugimoto N. Ultrafast optical switches and wavelength division multiplexing (WDM) amplifiers based on Bismuth oxide glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85: 1 083-1 088.
- [3] Brambilla G, Koizumi F, Finazzi V, et al. Supercontinuum generation in tapered bismuth silicate fibres[J]. *Electron Lett*, 2005, 41:795-797.
- [4] Lee J H, Kikuchi K, Nagashima T, et al. All-fiber 80 Gbit·s<sup>-1</sup> wavelength converter using 1m long bismuth oxide-based nonlinear optical fiber with a nonlinearity  $\gamma$  of 1 100 W<sup>-1</sup>km<sup>-1</sup>[J]. *Opt Express*, 2005, 13:3 144-3 149.
- [5] Sugimoto N, Nagashima T, Hasegawa T, et al. Bismuth-based optical fiber with nonlinear coefficient of 1 360 W<sup>-1</sup>km<sup>-1</sup>[C]. *Optical Fiber Communication Conference & Exposition*, 2004.
- [6] Stone C E, Wright A C, Sinclair R N. Structure of bismuth borate glasses[J]. *Phys Chem Glasses*, 2000, 41 (6):409-412.
- [7] Zhu X H, Meng Z Y. Origin of optical nonlinearity for  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{SiO}_2$  optical glasses[J]. *J Appl Phys*, 1993, 75:867-869.
- [8] Lin T X, Yang Q, Si J H, et al. Ultrafast nonlinear optical properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  oxide glass[J]. *Opt Commun*, 2007, 275:230-233.
- [9] Gomes A S L, Falcão Filho E L, de Araújo Cid B, et al. Third-order nonlinear optical properties of bismuth-borate glasses measured by conventional and thermally managed eclipse Z scan[J]. *J Appl Phys*, 2007, 101: 0331151-03311517.
- [10] Marchese D, De Sario M, Jha A, et al.  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsI}$  chalcogenide glasses for all-optical switching devices[C]. *Conference on Infrared Glass Optical Fibers and Their Applications*, 1998:177-185.
- [11] Miller R C. Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 1964, 5:17-19.
- [12] Nasu H, Ito T, Hase H, et al. Third-order optical non-linearity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based glasses[J]. *J Non-cryst Solids*, 1996, 204:78-82.
- [13] Sugimoto N, Kanbara H, Fujiwara S, et al. Third-order optical nonlinearities and their ultrafast response in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  oxide glass[J]. *J Opt Soc Am B*, 1999, 16(11):1 904-1 908.
- [14] Tauc J, Grigorivici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. *Phys Stat Sol*, 1966, 15:627-637.
- [15] Tauc J. States in the gap[J]. *J Non-cryst Solids*, 1972 (8-10):569-585.
- [16] Chen Y F, Nie Q H, Xu T F, et al. A study of nonlinear optical properties in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-TeO}_2$  glasses[J]. *J Non-*

- cryst Solids, 2008, 354(29):3 468-3 472.
- [17] Saffarini G, Saiter J M, Schmitt H. The composition dependence of the optical band gap in Ge-Se-In thin films[J]. Opt Mater, 2007, 29:1 143-1 147.
- [18] Yin M, Li H P, Tang S H. et al. Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method[J]. Appl Phys B, 2000, 70:587-591.
- [19] Van S E W, Woodall M A, Vanherzeele H, et al. Energy band-gap dependence of two-photon absorption [J]. Opt Lett, 1985, 10:490-492.
- [20] Tanaka K J. Two-photon optical absorption in amorphous materials[J]. J Non-cryst Solids, 2004, 338:534-538.
- [21] Aversa C, Sipe J E, Sheik Bahae M, et al. Third-order optical nonlinearities in semiconductors: The two-band model[J]. Phys Rev B, 1994, 50:18 073-18 082.
- [22] Yu Baolong, Zhu Congshan, Gan Fuxi. Optical nonlinearity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles studied by Z-scan technique [J]. J Appl Phys, 1997, 82:4 532-4 537.
- [23] Nasu H, Sugimoto O, Matsuoka J, et al. Non-resonant-type third-order optical non-linearity of alkali silicate and alkali aluminosilicate glasses-contribution of individual chemical species in the glasses to  $\chi^{(3)}$ [J]. J Non-cryst Solids, 1995, 182:321-327.
- [24] Sheik B M, Hagan D J, Stryland E W V. Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption[J]. Phys Rev Lett, 1990, 65:96-99.
- [25] 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, 27:119-121.
- [26] Maciel G S, Rakov N, Araujo Cid B de, et al. Optical limiting behavior of a glass-ceramic containing sodium niobate crystallites[J]. Appl Phys Lett., 2001, 79:584-586.

## Third-order Optical Nonlinearity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Ternary Glasses

CHEN Fei-fei, XU Tie-feng, DAI Shi-xun

( Faculty of Information Science and technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China )

**Abstract:** The third-order optical nonlinearity of glasses in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ternary system is investigated using femto-second Z-scan method at 800nm. Results show that the third-order optical nonlinearities are influenced by TiO<sub>2</sub> concentration; and the largest value of nonlinear refraction  $\gamma$  obtained is found to be  $8.85 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ , which is as large as those of chalcogenide glasses. Moreover, the hyperpolarizability  $\alpha^{(3)}$  of Bi-O-Ti<sup>4+</sup> units, which is considered to best contribute to the large third-order nonlinearity, is estimated at  $1.32 \times 10^{-33} \text{ esu} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{unit}^{-1}$ . Also in the study, the enhancement of two-photon absorption process near  $0.73E_{\text{opg}}$  is observed. Based on the calculation of glass quality indices, it shows that Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ternary glasses are excellent nonlinear optics materials which possess promising potentials in applications operated at telecommunication wave bands.

**CLC number:** TQ171.73<sup>+</sup>4; O437.5    **Document code:** A

(责任编辑 章践立)