

文章编号:1004-4213(2010)02-0210-4

GeS₂-Ga₂S₃-Sb₂S₃-AgCl 玻璃的三阶非线性光学特性*

范鑫烨,徐铁峰[†],沈祥,聂秋华,戴世勋,王训四

(宁波大学信息科学与工程学院,浙江 宁波 315211)

摘 要:采用熔融-急冷法制备了(100- x)Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅- x AgCl($x=0,5,10,15,20$ mol%)系列硫卤玻璃,测试了样品的密度、从可见到中远红外的透过性能以及折射率参量,根据 Z-扫描测试原理用钛宝石飞秒激光器测试了样品的三阶非线性特性随波长变化的特性.结果表明:非线性折射率 n_2 和非线性吸收系数 β 随着波长的增加而增加,AgCl 含量为 20 mol% 的样品在 800nm 处的非线性折射率 $n_2=1.581\times10^{-10}$ esu,非线性吸收系数 $\beta=4.707$ cm/GW. 与传统硫系玻璃相比,三阶非线性性能明显提高.

关键词:硫系玻璃;三阶非线性光学效应;Z-扫描技术

中图分类号:TQ171.1 0437

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103902.0210

0 引言

优良超快全光开关(AOS)是实现新一代高速光通讯网络开发的关键元器件之一.由非线性光学材料制作的光子开关具有宽带频率范围、短的切换时间和损耗小等优点,利用材料的三阶非线性特性制作的全光开关成为目前国内外研究的热点.作为全光开关材料需要有很大的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和很短的非线性响应时间.硫系玻璃作为优异的非线性光学材料被认为是实现超高全光开关的理想材料之一.在众多的硫系玻璃体系中,GeGaSbS 系统具有良好的化学稳定性和热稳定性,优良的透红外性能和较大的 $\chi^{(3)}$ 等特点.另外,根据经验公式 Miller 法则^[3],三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 会随着线性折射率 n_0 的增大而增大,而类如 Pb,Ag,Cd 这样的重金属离子有利于改善线性折射率.因此,我们在本文中选择 Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅-AgCl 玻璃系统.

本文主要以 (100- x)Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅- x AgCl ($x=0,5,10,15,20$ mol%)玻璃样品作为研究对象,通过开孔的 Z-扫描技术系统地测试了不同波长处透过率曲线,分析了该硫卤玻璃系统的折射率、三阶非线性光学性能随组分变化的特性.

1 实验

采用传统的熔融-急冷法制备了(100- x)Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅- x AgCl($x=0,5,10,15,20$ mol%)硫卤玻璃,具体实验流程如下:实验选用纯度为 5N 的 Ge、Ga、Sb、S 单质以及 4N 的 AgCl,按照以上的摩尔比精确配置 20 g,装入内表面预先清洗并烘干的石英试管.采用德国莱宝 PT50 机械泵和分子泵对试管抽真空,当真空度为 10-3Pa 以上时,用氢氧焰对石英管进行封接.将封接好的石英管放入摇摆炉中熔制,根据不同的玻璃组分确定不同的熔制温度曲线,首先,将玻璃升温至 950 °C 后,再降温至 800 °C 在水中淬火,然后放入比 T_g 小 30 °C 的退火炉中降至室温.并将制备的玻璃切割并加工成尺寸为 $\phi 10$ mm $\times$ 2 mm,两大面抛光的样品用于特性的测量.

样品的密度采用 Archimedes 排水法测定;折射率采用韩国 SAIRON 公司 SPA4000 型棱镜耦合仪测量,测量波长分别为 632.8 nm、1 310 nm 和 1 550 nm,其测量精度为 0.001;吸收和透过光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量,测量范围为 380 nm-2 500 nm;红外光谱采用 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪测量,测量范围为 400-4 000 cm⁻¹.

样品的三阶非线性系数采用 Z-扫描法测量,其装置原理图如图 1 所示,泵浦光经过一个宽带全反镜后被一个宽带半透半反透镜(其反射率和透过率分别为 45%:55%)分成两光束,反射光束由探测器 1 探测,用于对入射功率的实时采样以便监测激光

*973 计划前期研究项目(2006CB708607)、国家自然科学基金(60878042)、浙江省科技厅重大科技攻关项目(2006C11127)、浙江省自然科学基金项目(Y407253)、宁波市科技局科技攻关(国际合作)项目(2006B100068)和宁波大学王宽诚幸福基金资助

[†]Tel:0574-87600947

Email:fanxinye@yeah.net

收稿日期:2009-03-27

修回日期:2009-05-25

功率的稳定性,透射光束经过一个双凸透镜(焦距为 $f=150\text{ mm}$)聚焦并照射到玻璃样品上,探测器放置于远场小孔光阑后,检测当样品在焦点附近沿光束传播 Z 方向移动时通过小孔后的光功率变化. 探测器 1 和 2 都与 Coherent 公司 EM2000 型双通道功率计连接. 此外,样品置于步进马达电机控制的一维光学平台上,通过步进电机调整样品位置,记录功率计读数,从而得到一组 Z 位置和透过率一一对应的 Z 扫描数据. 为了减少噪声干扰,取 72 次采样的平均读数. 激发光源采用美国 Coherent 公司 Mira 900-D 型钛宝石飞秒激光器(泵浦源为 10 W 的 $532\text{ nm Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 激光器)脉冲宽度为 200 fs,重复频率为 76 MHz,波长调节范围为 700-1 010 nm,功率稳定度 $\leq 3\%$,激光波长为 800 nm.

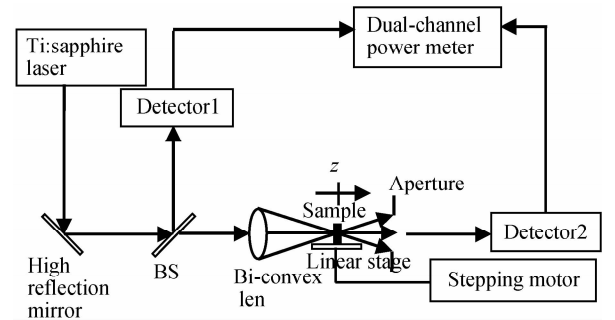


图 1 Z-扫描实验装置
Fig. 1 Setup of the Z-scan experiment

2 结果与讨论

表 1 列出了 $(100-x)\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}-x\text{AgCl}$ ($x=0,5,10,15,20\text{ mol}\%$) 系列硫系玻璃的密度和分别在 632.8 nm、1 310 nm、1 550 nm 波长下的折射率,由测量数据可知,随着 AgCl 含量的不断增加,样品的密度呈增长的趋势,并且在相同波长下的折射率也逐渐增加;图 2 为随 AgCl 含量的变化,样品在不同波长下折射率的变化曲线,其中,点是实验测试数据点,线为拟合曲线. 从拟合曲线中可以得到 Z 扫描测试波长(800 nm)处的折射率. 由图 2 可以发现,随着 AgCl 含量的增加,线性折射率 n_0 呈现上升的趋势.

表 1 玻璃样品的密度和折射率

Compositions (molar)	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Refractive index(n_0)/nm		
		632.8	1 310	1 550
$x=0$	3.258	2.249 2	2.244 5	2.241 6
$x=5$	3.515	2.277 9	2.251 7	2.248 9
$x=10$	3.665	2.316 5	2.267 9	2.256 8
$x=15$	3.877	2.361 8	2.280 6	2.278 5
$x=20$	4.064	2.385 7	2.301 5	2.292 8

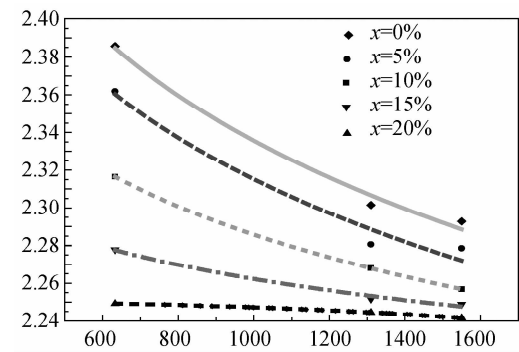


图 2 样品折射率随波长的变化曲线
Fig. 2 The refractive index of samples as a function of wavelength

通过测量玻璃的可见到中远红外透过光谱,可以得到该组分玻璃的透过范围约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ - $11\text{ }\mu\text{m}$. 图 3 为四种组分样品的可见-近红外的吸收光谱. 由图 3 所示,随着 AgCl 含量的增加,样品的可见吸收边向短波长方向移动. 而且,在 800 nm 处,样品玻璃的吸收系数较小,有利于 Z -扫描测量.

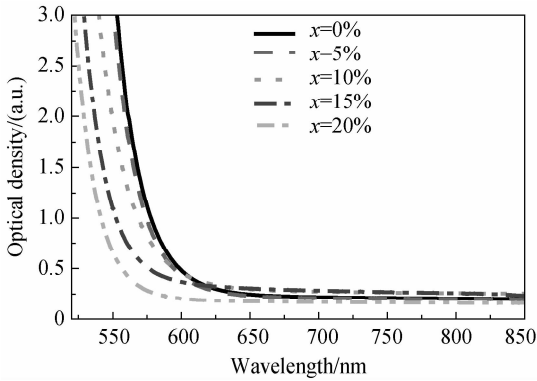


图 3 样品的吸收光谱
Fig. 3 The absorption spectra of samples

在 Z -扫描测量中,首先用波长为 800 nm 的飞秒激光入射到玻璃样品上,将得到的数据进行归一化处理后分别对开孔和闭孔按照不同的拟合公式进行拟合. 其中,闭孔和开孔的拟合公式分别为(1)和(2)式^[6]所示:

$$T=1+\frac{4x}{(x^2+9)(x^2+1)}\Delta\Phi_0$$
 (1)

$$T=1-\frac{1}{\sqrt{2}(x^2+1)}\Delta\Psi_0$$
 (2)

其中, $x=z/z_0$ 为样品离开焦平面的相对位置, z 为样品离开焦平面的实际距离, z_0 为聚焦高斯光束的 Rayleigh 长度. 从拟合曲线中,可得到 ΔT_v 和 ΔT_{p-v} ,从而就可以利用下列(3)~(6)式计算出非线性折射率 n_2 和非线性吸收系数 β .

$$\Delta T_v=\Delta\Psi_0=\beta I_0 L_{\text{eff}}/2$$
 (3)

$$\Delta T_{p-v}\approx 0.406(1-S)^{0.25}|\Delta\Phi_0|$$
 (4)

$$\Delta\Phi_0=k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$$
 (5)

$$n_2(\text{esu})=(cn_0/40\pi)\gamma$$
 (6)

其中, c 为真空中的光速, n_0 为线性折射率, $k=$

$2\pi/\lambda$, S 为光阑小孔的透过率, L_{eff} 为样品的有效长度($L-[1-\exp(-\alpha L)]/\alpha$, 其中, L 为样品厚度, α 为样品线性吸收系数). 图 4、5 分别为 $x=20$ 时 $(100-x)\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}-x\text{AgCl}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20 \text{ mol}\%$) 样品的闭孔和开孔归一化透过率曲线. 经计算得到的拟合曲线前后两端与公式拟合的偏差在实验允许的偏差范围之内.

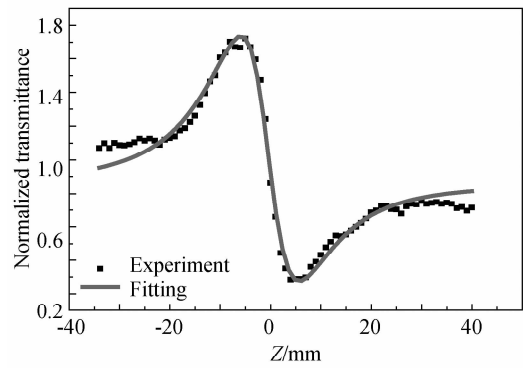


图 4 样品 $80 \text{ Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}-20\text{AgCl}$ 的闭孔 Z-扫描实验数据和拟合曲线

Fig. 4 The close-aperture Z-scan experiment data and fitting curve of $80 \text{ Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}-20\text{AgCl}$

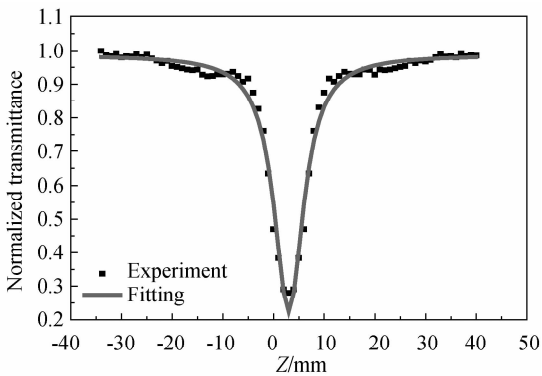


图 5 样品 $80 \text{ Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}-20\text{AgCl}$ 的开孔 Z-扫描实验数据和拟合曲线

Fig. 5 The open-aperture Z-scan experiment data and fitting curve of $80 \text{ Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}-20\text{AgCl}$

表 2 分别列出了各个组分的线性以及非线性折射率和吸收系数. 从表 3 的数据可以看出, 随着 AgCl 含量的不断增加, 玻璃的线性和非线性折射率都依次升高, 非线性吸收系数也逐渐增大. 其中当 $x=20$ 时, 样品 $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}-\text{AgCl}$ 的非线性折射

表 2 玻璃样品的非线性参量

Table 2 Characteristic nonlinear parameters of the glass samples				
Compositions (molar)	n_0 (800nm)	γ ($10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$)	n_2 (10^{-10} esu)	β (cm/GW)
$x=0$	2.2011	1.417	0.074	3.205
$x=5$	2.2384	3.454	0.245	3.506
$x=10$	2.3059	2.759	0.881	3.707
$x=15$	2.3261	2.978	1.080	4.123
$x=20$	2.3415	2.995	1.581	4.707

率和吸收系数分别为 $n_2=1.581\times 10^{-10} \text{ esu}$ 和 $\beta=4.707 \text{ cm/GW}$.

在匀质的非谐振类玻璃中, 根据经验公式 Miller 法则^[2], 可以推算其三阶非线性电极化率

$$\chi^{(3)}=\left(\frac{n_0^2-1}{4\pi}\right)^4\times 10^{-10}$$

(7)

从上式可以推断出, 具有较大的线性折射率的玻璃, 其三阶非线性电极化率也较大, 从而具有较大的非线性折射率 n_2 . 表 2 中所列数据也表明, 该五种组分的玻璃, 依次随着 n_0 的增大, n_2 也增大, 遵守 Miller 法则.

非共振性玻璃的三阶非线性产生的原理主要是由于构成玻璃的原子或离子的电子云极化引起的, 本次实验中采用的激光脉冲为 200 fs, 因此引起的非线性效应是玻璃内部电子纯粹的电子过程及振动过程受强光电场的作用引起的. 从实验数据看, 随着 AgCl 含量的增多, 线性与非线性折射率都逐渐增大, 根据 J. C. Phillips 提出的在非平衡态的网络玻璃形成条件是:

$$N_{\text{con}}=N_{\text{d}}$$

(8)

N_{d} 是每个原子的自由度数, N_{con} 是每个原子在原子间力场中约束数, 且 $N_{\text{con}}(N_{\text{c}})=N^{\alpha}+N^{\beta}=N_{\text{c}}/2+2N_{\text{c}}-3$, N_{c} 为网络的平均配位数, $N^{\alpha}=N_{\text{c}}/2$ 是径向约束, $N^{\beta}=2N_{\text{c}}-3$ 是角约束, 原子体积 V_{a} =原子量/密度.

从表 3 中可以看出, 随着 AgCl 含量的增加, 所有的参量都有相同的趋势. 根据拓扑约束理论, 对于平均配位数 $N_{\text{c}}>2.4$ 网络在力学上是稳定的, 即是紧致结构, 弹性性质由径向约束和角约束决定, 对于 GeGaSbS 基玻璃系统来说, GeS_2 组分以相会连接的 $[\text{GeS}_4]$ 四面体形式构成三维网络, GeS_2 本身类似 SiO_2 的非常稳定的正四面体, 结构的稳定性由 Ge、S 的角约束决定, Ga_2S_3 与 Sb_2S_3 组分则分别以共顶或共棱连接的 $[\text{GaS}_3]$ 与 $[\text{SbS}_3]$ 三角锥组成链状结构为主, 构成相会交错的二维网络, 而 AgCl 的加入使这种稳定的结构被逐渐打破, 桥硫的结合再也没有原来那样紧密, 平均配位数线性减少, 径向约

表 3 样品的网络拓扑结构参量

Table 3 Network topology parameters of the glass samples					
Compositions (molar)	Average coordination number	Radial constraint	Angle constraint	Freedom degree	Atomic volume
$x=0$	2.550	1.275	2.100	3.375	15.961
$x=5$	2.522	1.761	2.044	3.805	16.088
$x=10$	2.495	1.747	1.990	3.737	16.671
$x=15$	2.467	1.233	1.934	3.167	16.890
$x=20$	2.440	1.220	1.880	3.100	17.274

束和角约束都逐渐减少,即每个原子在原子间力场中约束数减少,增加内层的距离($2.4 < N_c < 2.7$),使得原子体积 V_a 增加,数据的变化与文献相一致^[4],导致电子的跃迁变得容易,因而非线性效应越来越明显。

3 总结

通过对(100- x)Ge₂₀Ga₅Sb₁₀S₆₅- x AgCl($x=0, 5, 10, 15, 20$ mol%)系列硫系玻璃样品的三阶非线性系数的计算,结果表明,随着 AgCl 的引入以及含量的逐渐增加,样品的可见吸收边向短波长方向移动,三阶非线性折射率明显提高,其中当 $x=20$ 时,样品的非线性折射率和非线性吸收系数分别为 $n_2=1.581 \times 10^{-11}$ esu 和 $\beta=4.707$ cm/GW,表明 AgCl 的引入使该玻璃体系的三阶非线性特性显著增强。

参考文献

[1] WANG Xue-feng, ZHAO Xiu-jian, XUE Jian-qiang. 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. 三阶非线性光学玻璃研究进展[J]. 材料导报, 2003, **17**(1): 27-29.

[2] SANGHERA J S, HEO J, and MACKENZIE J D. Chalcogenide Glasses [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1988, **103**(2-3): 155-178.

[3] PETIT L, CARLIE N, ADAMIETZ F. Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **97**(1): 64-70.

[4] FARID A M, FOUAD S S, AMMAR A H, et al. The structural properties of GeSb₄₀-xSe₆₀ system [J]. *J materials Science*, 2005, **16**(2): 97-101.

[5] URBACH F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids [J]. *Phys Rev*, 1953, **92**(5): 1324-1327.

[6] SHEIK B M, SAID A A, WEI T H, et al. Sensitive

measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J Quantum Electronics*, 1990, **26**(4): 760-769.

[7] PHILLIPS J C. Topology of covalent non-crystalline solids I: short range order in chalcogenide alloys [J]. *J Non-Crystalline Solids*, 1979, **34**: 153.

[8] PHILLIPS J C. Vibrational thresholds near critical average coordination in alloy network glasses [J]. *Phy Rev B*, 1985, **31**: 8157-8163.

[9] BUREAU B, ZHANG X. H, SMEKTALAS F, et al. Recent advances in chalcogenide glasses [J]. *J Non-Crystalline Solids*, 2004, **345 & 346**: 276-283.

[10] PETIT L, CARLIE N, RICHARDSON K, et al. Nonlinear optical properties of glasses in the system Ge/Ga-Sb-S/Se [J]. *Optical Letters*, 2006, **31**(10): 1495-1497.

[11] QUSAY M A, PALANIS A. Investigation of nonlinear optical properties of organic dye by Z-scan technique using He-Ne laser [J]. *Optik*, 2005, **116**(11): 515-520.

[12] LUO Zhi-hui, HE Jun-fang, WANG Min-qiang, et al. Spectral property of ZnSe/SiO₂ semiconductor quantum dots glass [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(3): 471-475.
罗志徽,贺俊芳,汪敏强,等. ZnSe/SiO₂ 半导体量子点玻璃的光谱性质[J]. 光子学报, 2007, **36**(3): 471-475.

[13] WU Yin-zhong, WANG Qing-yue, JIA Wei, et al. Femtosecond laser fabrication of microholes in photosensitive glass [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(7): 1293-1296.
巫殷忠,王清月,贾威,等. 飞秒激光在光敏玻璃内制作微孔[J]. 光子学报, 2008, **37**(7): 1293-1296.

[14] YANG Jian-hu, DAI Shi-xun, WEN Lei, et al. Spectroscopic properties of erbium-doped bismuth-based glass [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(11): 1382-1386.
杨建虎,戴世勋,温磊,等. 掺铒铋酸盐玻璃的光谱性质研究[J]. 光子学报, 2002, **31**(11): 1382-1386.

[15] NIE Qiu-hua, GAO Yuan, XU Tie-feng, et al. Spectroscopic properties and thermal stability of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped TeO₂-Li₂O-B₂O₃-GeO₂ glasses [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(5): 773-777.
聂秋华,高媛,徐铁峰,等. Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 TeO₂-Li₂O-B₂O₃-GeO₂ 玻璃系统的光谱性质和热稳定性研究[J]. 光子学报, 2005, **34**(5): 773-777.

Third Order Nonlinear Optical Properties of GeS₂-Ga₂S₃-Sb₂S₃-AgCl Glass

FAN Xin-ye, XU Tie-feng, SHEN Xiang, DAI Shi-xun, NIE Qiu-hua, WANG Xun-si
(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Nonlinear refractive index(n_2), absorption coefficient(β) are material figures of merit for ultrafast all-optical switch. n_2 and β of GeS₂-Ga₂S₃-Sb₂S₃-AgCl glass were measured by using Z-scan technique. The result shows GeS₂-Ga₂S₃-Sb₂S₃-AgCl glass is characteristic with high value n_2 (1.581×10^{-10} esu), little β at 800 nm ($\beta=4.707$ cm/GW). The nonlinearity is attributed to high polarization of cation in the glass.

Key words: Chalcogenide glass; Third order nonlinear optical properties; Z-scan



FAN Xin-ye was born in 1985. He is pursuing for his M. S. degree his major research is nonlinear optical properties and spectrum of chalcogenide glasses.



XU Tie-feng was born in 1959. He is a professor and his main research direction is optical materials and specialty optical fiber.