

用于产生中红外超连续谱的硫系玻璃色散研究

高 静, 于 峰, 葛廷武, 王智勇

(北京工业大学 激光工程研究院 国家产学研激光技术中心, 北京 100124)

摘 要: 硫系材料由于具有较长波长的红外透光截止波段, 且具有较高的线性折射率和高非线性系数, 是产生中红外超连续谱激光的理想非线性介质材料。由于泵浦非线性介质一般多采用波长 $2\ \mu\text{m}$ 以下的激光源, 所以研究材料的色散很有意义。利用 4 种不同形式的方程拟合了 3 种硫系玻璃材料 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ 的折射率随波长的变化曲线, 并计算了材料色散曲线, 得到了较为理想的结果, 3 种材料的零色散波长分别为 $4.8\ \mu\text{m}$ 、 $7.2\ \mu\text{m}$ 、 $6.1\ \mu\text{m}$ 。同时证明了对于硫系玻璃材料, 不能只利用短波长下的折射率值拟合计算长波长下的折射率。

关键词: 硫系玻璃; 线性折射率; 色散; 中红外; 超连续谱

中图分类号: TN253 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)10-3368-05

Dispersion study of chalcogenide glass for mid-IR supercontinuum generation

Gao Jing, Yu Feng, Ge Tingwu, Wang Zhiyong

(National Center of laser Technology, Institute of laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Due to a high transmission in the infrared range as well as the high linear refractive index and nonlinearity, chalcogenide glass was a good candidate for mid-infrared supercontinuum generation. Since the wavelengths of pump sources for pumping nonlinear mediums are usually less than $2\ \mu\text{m}$, it is valuable to study their material dispersion. Used four different forms of equation to fit the refractive index versus wavelength curves, three different kinds of chalcogenide glass was simulated: As_2S_3 , As_2Se_3 and $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$, also we got their material dispersion curves by the former simulation results. Their zero-dispersion wavelengths are $4.8\ \mu\text{m}$, $7.2\ \mu\text{m}$, $6.1\ \mu\text{m}$, respectively. While proved that it is not suitable to use refractive index data at short wavelength to fit and simulate the trend at long wavelength for chalcogenide glass.

Key words: chalcogenide glass; linear refractive index; dispersion; mid-IR; supercontinuum

收稿日期: 2013-06-25; 修订日期: 2013-07-25

基金项目: 科研基地-科技创新平台-光纤激光器研究平台-高功率全光纤激光器的开发(PXM2011_014204_09_000060)

作者简介: 高静(1988-), 女, 博士生, 主要从事光纤激光器、超连续谱光纤激光器方面的研究。Email: gaojinggigi@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 王智勇(1970-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事大功率半导体激光器、大功率半导体激光关键器件制备与集成、大功率光纤激光器方面的研究。Email: zywang@bjut.edu.cn

0 引言

超连续谱光源具有光谱范围宽、相干性好等特点,可以广泛应用于民用和军事领域。目前多是利用近红外波段的激光光源泵浦石英光子晶体光纤产生可见光波段至 $2\ \mu\text{m}$ 附近的超连续谱^[1-2]。这是由于石英材料强的红外吸收限制了超连续谱向长波方向的扩展。而更长波长的中红外超连续谱激光的应用更为广泛:其可应用于空气污染监测、工业过程控制、疾病检测、激光光谱学研究、材料处理、光电测量与自由空间通信等民用领域,特别是 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段作为一个重要的大气透光窗口,已广泛应用于军事国防领域,如导弹成像跟踪定位,红外对抗与反恐,反卫等重要应用^[3]。要产生中红外波段的超连续谱激光,需要作为非线性介质的材料在该波段具有很高的透过率,一般中红外材料都具有比石英材料高的线性折射率和非线性折射率,更有利于产生宽带、平坦的中红外超连续谱。目前常用的材料有:碲化物材料、氟化物材料、硫系玻璃材料等,其中,透光截止波长最长的是硫系玻璃材料,碲化物材料、氟化物材料的透光截止波长一般小于 $4\ \mu\text{m}$,硫系玻璃材料根据其成分不同透光截止波长可达 $10\ \mu\text{m}$,甚至到 $20\ \mu\text{m}$ 以上^[4]。若要采用常用的近红外波段的激光光源作为泵浦源激励硫系玻璃材料产生超连续谱激光,需要考虑其色散特性,而色散又与材料的线性折射率密不可分,但是不同的文献对硫系玻璃材料的色散得到的研究不同,没有一致的结果。文中用不同形式的方程拟合了 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$, 3 种硫系玻璃材料的折射率随波长的变化曲线,并计算了不同拟合方程下的材料色散,这对利用硫系玻璃产生中红外超连续谱的仿真结果有指导意义。

1 硫系玻璃

所谓硫系玻璃是指由含有一种或多种除氧之外的氧族元素如 S、Se、Te 等,加上 As、Ga 之类的电负性较弱的元素而形成的非晶态(玻璃)材料的总称^[5]。此外还可以加上 Si、Sn、Pb、B、Zn、Ti、Ag 等元素,如果加入一些卤族元素,则称之为硫卤玻璃。与氧化物玻璃相比,硫系玻璃具有较大的原子质量和较弱的键能,既能形成极性键又能形成共价键,因此该玻璃

并不遵循化学计量比,可以含有较多的 S 或 Se,其中过量的 S 或 Se 可以形成共价型长链。并且硫系原子在高于带隙能量的光辐照下易激活位于价带顶部的孤对电子。

这些特性不仅使得硫系玻璃材料性能稳定,更使其具有独特的光学性质:相比于石英材料的低红端截止波长,此玻璃材料对近红外到中红外波段透明。硫系玻璃具有较宽的透射光谱,尤其在中远红外波段具有优良的透过性能:依据组成不同,其透过范围可从 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 到 $12\sim 25\ \mu\text{m}$,整体透过率可以达到 $65\%\sim 70\%$ 以上,在常用的远红外应用波长范围 $8\sim 14\ \mu\text{m}$,其透过率可以达到约 70% 。一般来说,材料包含的硫族元素的原子序数越大,透光截止波长越长。由于材料的组分决定了其具有较高的线性折射率,线性折射率一般为 $2.0\sim 3.5$,这种高折射率的材料与空气所形成的波导有较大的折射率差,对光的约束能力强,能显著减小光场的有效面积,从而具有较高的非线性系数,非线性折射率系数一般为石英材料的 $100\sim 1\ 000$ 倍(石英材料非线性折射率 $n_2=2.58\times 10^{-20}\ \text{m}^2/\text{W}$,而 As_2S_3 非线性折射率 $n_2=3.285\times 10^{-18}\ \text{m}^2/\text{W}$ ^[6], As_2Se_3 非线性折射率 $n_2=2.4\times 10^{-17}\ \text{m}^2/\text{W}$ ^[7])。而且硫系玻璃被证实可以经受峰值功率密度为 $1.1\ \text{GW}/\text{cm}^2$ 的中红外脉冲激光而不出现损伤,这已经接近能够使表面介质击穿的理论极限值 $3\ \text{GW}/\text{cm}^2$ 。这些参数对于产生超连续谱非常有利。

目前根据硫系玻璃所含元素的种类主要分为两大类:二元硫系玻璃和三元硫系玻璃。文中分析了 3 种不同组分的硫系玻璃材料,分别为: As_2S_3 、 As_2Se_3 、 $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ 。

2 拟合结果与讨论

根据测得的不同波长下材料的折射率,光学玻璃折射率曲线可采用以下几种方式进行拟合:Sellmeier 方程、柯西方程等。根据不同文献对光学玻璃材料的折射率曲线的分析,利用以下几种形式的方程对这几类材料的折射率进行了拟合^[8-9]:

(1) 二阶归一化标准 Sellmeier 方程

$$n^2=1+\lambda^2\cdot[A^2/(\lambda^2-B^2)+C^2/(\lambda^2-D^2)]$$

(2) 二阶非标准形式的 Sellmeier 方程

$$n^2=A+B\cdot\lambda^2/(\lambda^2-D^2)+C\cdot\lambda^2$$

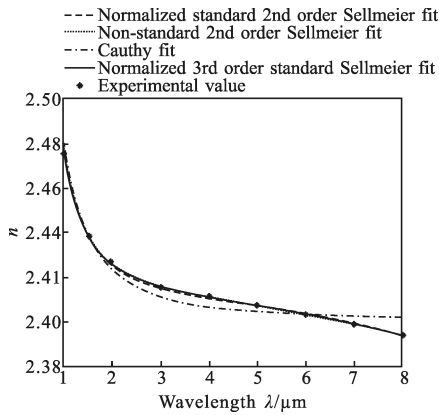
(3) 柯西方程

$$n=A+B \cdot \lambda^2+C/\lambda^4+D^2/\lambda^6$$

(4) 三阶归一化标准 Sellmeier 方程

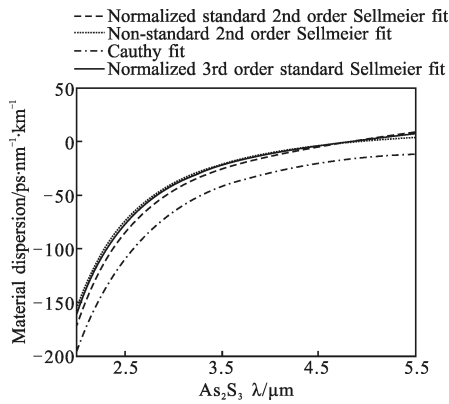
$$n^2=1+\lambda^2 \cdot [A^2/(\lambda^2-B^2)+C^2/(\lambda^2-D^2)+E^2/(\lambda^2-F^2)]$$

图 1 分别为三种硫系玻璃材料的折射率拟合曲线和材料色散曲线。图中 * 为实测的折射率^[10], 实线



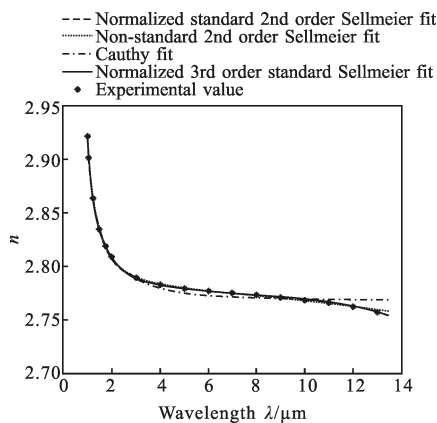
(a) As₂S₃ 玻璃的折射率拟合曲线

(a) Refractive index fitting curve of As₂S₃ glass



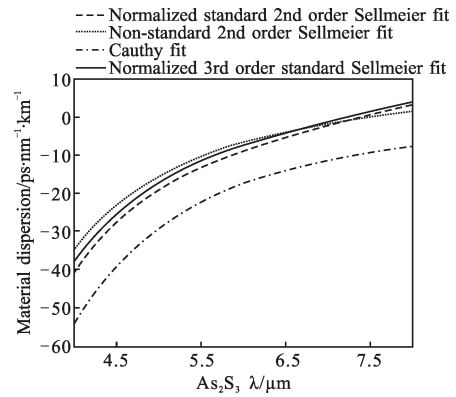
(b) As₂S₃ 玻璃的材料色散曲线

(b) Material dispersion curve of As₂S₃ glass



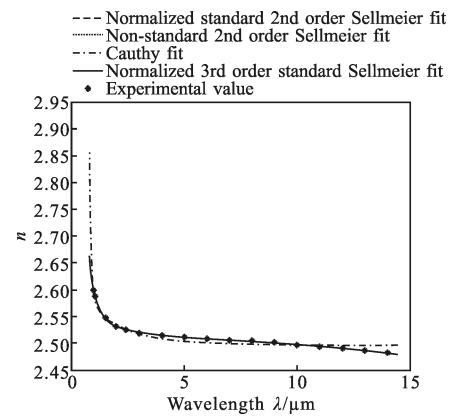
(c) As₂Se₃ 玻璃的折射率拟合曲线

(c) Refractive index fitting curve of As₂Se₃ glass



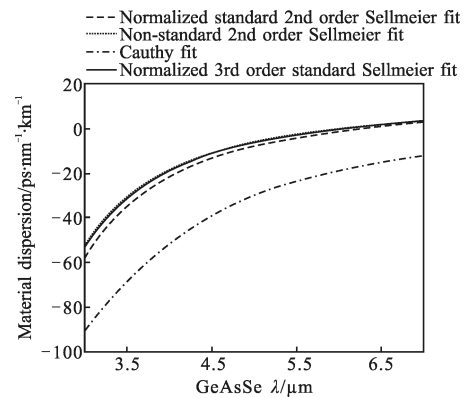
(d) As₂Se₃ 玻璃的材料色散曲线

(d) Material dispersion curve of As₂Se₃ glass



(e) Ge₃₃As₁₂Se₅₅ 玻璃的折射率拟合曲线

(e) Refractive index fitting curve of Ge₃₃As₁₂Se₅₅ glass



(f) Ge₃₃As₁₂Se₅₅ 玻璃的材料色散曲线

(f) Material dispersion curve of Ge₃₃As₁₂Se₅₅ glass

图 1 三种硫系玻璃材料的折射率拟合曲线以及材料色散曲线

Fig.1 Three kinds of chalcogenide glass refractive index fitting curves and material dispersion curves

为利用二阶归一化标准 Sellmeier 方程、二阶非标准形式的 Sellmeier 方程、柯西方程、三阶归一化标准 Sellmeier 方程拟合的折射率随波长的变化曲线。材

料色散由公式^[11]求得:

$$D_m = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (1)$$

可以看出, 波长大于 1 μm 时, 3 种硫系玻璃的线性折射率在 2.0~3.0 之间。对 3 种玻璃材料进行折射率曲线拟合时, 采用 3 种形式的 Sellmeier 方程得到的结果类似, 而利用柯西方程得到的结果与其他相差较大, 特别是计算的材料色散曲线相差较大。所以一般精确计算时, 最好不采用柯西公式, 实验测量值足够多的情况下优先选择归一化三阶或者更高阶 Sellmeier 方程拟合。3 种硫系玻璃材料的零色散波长分别约为 4.8 μm、7.2 μm、6.1 μm。

表 1 给出了利用三阶归一化标准 Sellmeier 方程拟合 3 种材料折射率随波长变化的曲线的方程拟合系数。

表 1 归一化三阶 Sellmeier 方程拟合系数

Tab.1 Normalized third-order Sellmeier equation fitting coefficients

No.	A	B	C	D	E	F
1	4.483 73	0.052 52	0.329 90	0.191 76	0.391 55	346.067
2	5.432 77	0.066 83	1.274 40	0.257 75	0.120 94	361.034
3	3.668 68	0.013 00	1.644 75	0.190 57	3.263 05	4 331.029

同时, 由于实验条件限制, 只能测量波长从 0.5~1.5 μm 时的材料折射率, 推断可以用短波长的折射率变化趋势代替长波长时的折射率变化趋势, 图 2 是自有 As₂S₃ 材料的折射率曲线和色散曲线图。利用三阶归一化标准 Sellmeier 方程拟合得到, 方程为:

图 2 中还给出了参考方程的曲线, 参考方程为归一化标准四阶 Sellmeier 方程^[12]。

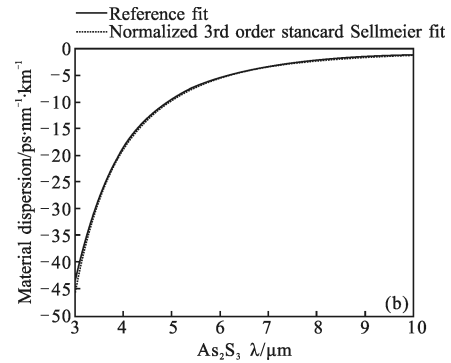
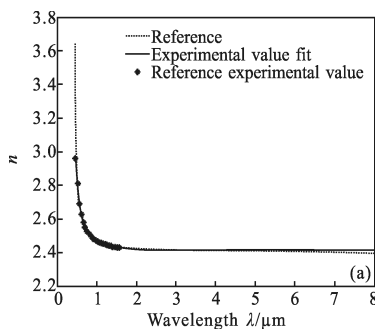


图 2 实测 As₂S₃ 折射率拟合曲线以及材料色散曲线

Fig.2 Measured As₂S₃ glass refractive index fitting curve and material dispersion curve

由图 2 的 As₂S₃ 材料色散曲线可知, 在波长为 3~10 μm 范围内, As₂S₃ 的色散值逼近 0, 但却不为 0, 这是不合理的。所以若使用近红外波段的短波长下的折射率值代替中红外长波长的折射率变化, 是不合理的。而参考文献的方程得到的折射率曲线和色散曲线都与笔者测得的这个吻合一致, 推断参考文献的拟合数据也只是采用了近红外波段的短波长下的折射率。

若采用常用的波长小于 2 μm 的激光光源作为泵浦源, 由于泵浦源波长距离零色散波长太远, 色散很大, 很难实现谱宽较宽平坦度较好的中红外超连续谱产生。

综上所述, 必须把硫系玻璃材料拉制成小芯径光纤, 甚至要设计合理的微结构光纤, 控制其波导色散, 结合硫系玻璃材料高的非线性系数, 使得硫系玻璃材料产生中红外超连续谱的优势得到有效利用。

3 结 论

采用 4 种不同的方程形式对硫系玻璃材料的折射率变化曲线进行了拟合, 计算了 As₂S₃、As₂Se₃、Ge₃₃As₁₂Se₅₅ 三种硫系玻璃的材料色散特性, 3 种硫系玻璃材料的零色散波长分别约为 4.8 μm、7.2 μm、6.1 μm。精确计算时, 最好不采用柯西公式, 实验测量值足够多的情况下优先选择归一化三阶或者更高阶 Sellmeier 方程拟合。利用近红外波段测量的 As₂S₃ 材料折射率进行了中红外波段的折射率拟合, 得到材料色散不存在零色散波长, 所以不能用短波长下的折射率拟合长波长下的折射率变化曲线。若需要

利用常用波长的泵浦源激励硫系玻璃材料有效地产生中红外超连续谱, 最好拉制成光纤或者设计零色散波长在 $2\ \mu\text{m}$ 以下的微结构光纤实现。

参考文献:

- [1] Dudley J M, Genty G, Coen S. Supercontinuum generation in photonic crystal fiber [J]. *Review of Modern Physics*, 2006, 78(4): 1135–1184.
- [2] Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D. Chalcogenide glass-fiber-based mid-IR Sources and applications [J]. *IEEE*, 2009, 15(1): 114–118.
- [3] Dai Shixun, Chen Huiguang, Li Maozhong, et al. Chalcogenide glasses and their infrared optical applications [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(4): 847–852. (in Chinese)
戴世勋, 陈惠广, 李茂忠, 等. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(4): 847–852.
- [4] Jonathan H, Price H V, Monro T M, et al. Mid-IR supercontinuum generation from nonsilica microstructured optical fibers [J]. *IEEE*, 2007, 13(3): 738–748.
- [5] Shaw L B, Gattass R R, Sanghera J S, et al. All-fiber mid-IR supercontinuum source from 1.5 to $5\ \mu\text{m}$ [C]//SPIE, 2011, 7914, 79140P.
- [6] Weiblen R J, Docherty A, Hu J, et al. Calculation of the expected bandwidth for a mid-infrared supercontinuum source based on As₂S₃ chalcogenide photonic crystal fibers [J]. *Optics Express*, 2010, 18(25): 26666–26674.
- [7] Slusher R E, Lens G, Hodelin J, et al. Large Raman gain and nonlinear phase shifts in high-purity As₂Se₃ chalcogenide fibers [J]. *Journal of Optical Society of America B*, 2004, 21(6): 1146–1155.
- [8] Marcuse D. Light Transmission Optics [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1982.
- [9] Cherif R, Salem A B, Zghal M, et al. Highly nonlinear As₂Se₃-based chalcogenide photonic crystal fiber for midinfrared supercontinuum generation[J]. *Optical Engineering*, 2010, 49(9): 095002.
- [10] Ung B, Skorobogatiy M. Chalcogenide microporous fibers for linear and nonlinear applications in the mid-infrared [J]. *Optics Express*, 2010, 18(8): 8647–8659.
- [11] Agrawal G P. Nonlinear Fiber Optics Fourth Edition & Applications of Nonlinear Fiber Optics [M]. 2nd ed. Singapore: Elsevier Pte. Ltd., 2009.
- [12] Dudley J M, Taylor J R. Supercontinuum Generation in Optical Fiber [M]. New York: Cambridge University Press, 2010.