

重金属氧化物玻璃中双光子吸收的研究

陈飞飞, 徐铁峰, 戴世勋, 聂秋华, 沈祥, 王训四

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

摘要: 用传统熔融法制备了一系列高重金属氧化物(Bi_2O_3)含量的 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 三元系统玻璃. 用棱镜耦合仪测量了各个玻璃样品在632.8nm波长下的线性折射率 n , 结果表明玻璃的 n 值在1.9~2.1范围内且随着 Bi_2O_3 含量的增加而增大, 其原因是由于 Bi^{3+} 离子具有高极化率; 用分光光度计测量了各个玻璃样品的线性吸收谱, 结果表明玻璃的带隙 E_{opt} 值在2.229~2.268eV之间, 且随 Bi_2O_3 含量的增加而减小. 用开孔Z扫描实验测量了各个玻璃样品在770、800、850nm三个波长下的非线性吸收系数 β , 由于三个测量波长的光子能量 $h\nu$ (1.61, 1.55, 1.46eV)处于各个玻璃样品的带隙(E_{opt})和半带隙($E_{\text{opt}}/2$)之间, 表明实验中的非线性吸收属于双光子吸收(TPA). 实验结果表明: 在3个测量波长下, Bi_2O_3 含量最小的样品由于能隙状态的作用而体现出谐振型的TPA, 其 β 值很高($(3.6\sim6.1)\times 10^{-12}\text{m/W}$), 说明其能应用在光限幅器中. 另一方面, Bi_2O_3 含量较高的样品只在770nm波长下才表现出微弱的非谐振类的TPA, 并且 β 值随着 Bi_2O_3 含量的增加而增大, 这表明它们在全光开关器(AOS)中有极高的应用潜力.

关键词: 重金属氧化物; 玻璃; 双光子吸收

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Studies of Two Photon Absorption in Heavy Metal Oxide Based Glasses

CHEN Fei-Fei, XU Tie-Feng, DAI Shi-Xun, NIE Qiu-Hua, SHEN Xiang, WANG Xun-Si

(College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: A serial of glass samples in Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 ternary system with high heavy metal oxide (Bi_2O_3) content were prepared by using conventional melting technique. Their linear refractive indexes n at 632.8nm were measured by prism-coupler, it showed that the n values were ranged from 1.9 to 2.1, and increased with increasing Bi_2O_3 content which was due to the high polarizability of Bi^{3+} ions; their linear absorption spectra were depicted by spectrophotometer, and the optical band gaps E_{opt} were in the range from 2.229eV to 2.268eV while exhibited decreasing tendency with increasing Bi_2O_3 content. By employing open apertured Z-scan measurements at various wavelengths (770, 800, and 850nm), nonlinear absorption coefficients β which were due to two-photon absorption (TPA) since the incident photon energy $h\nu$ (1.61, 1.55, and 1.46eV) of measured wavelengths were between $E_{\text{opt}}/2$ and E_{opt} of all samples studied were obtained. The results showed that the glass sample with lowest Bi_2O_3 content exhibited highest TPA coefficients ($(3.6\sim6.1)\times 10^{-12}\text{m/W}$) which indicated as resonate-type induced by gap state at all measured wavelengths, demonstrating the sample can be applied in optical limiter. On the other hand, glass samples with higher Bi_2O_3 content showed off-resonate-type TPA only at low wavelength of 770nm, and their TPA coefficients β increased with Bi_2O_3 content leading to the great potentials in all-optical switching (AOS).

Key words: heavy metal oxide; glass; two photon absorption

重金属氧化物(HMO)玻璃具有高折射率、高密度、高热膨胀以及高红外透过性等优越特性, 其作为

一种良好的非线性材料已经得到了广泛的应用^[1-2]. 在众多的重金属氧化物玻璃中, 铋酸盐(Bi_2O_3)玻璃

收稿日期: 2009-05-19, 收到修改稿日期: 2009-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(60978058, 60908032, 60972064); 浙江省自然科学基金(Y1090996); 宁波大学研究生科研创新基金; 宁波大学王宽诚幸福基金

作者简介: 陈飞飞(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: chencyin@sina.com

通讯联系人: 徐铁峰, 教授. E-mail: xutiefeng@nbu.edu.cn

由于有着成性好、无毒等优点而成为了近几年研究的热点. 日本学者 Hasegawa 等^[3] 在高 Bi_2O_3 含量的 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 三元系统玻璃中得到了极高的三阶非线性效应, 其大小是普通石英玻璃的数百倍. 在对铋酸盐玻璃结构上的研究表明, 其高非线性性能主要来自于玻璃中的 $[\text{BiO}_4]^{5-}$ 原子团^[4].

双光子吸收(TPA)作为强光作用下玻璃态物质产生非线性效应的一种, 在近年也得到了不少研究^[5-6]. 同时, 双光子吸收效应也被应用到光限幅器, 光传输平滑器等光学器件^[7]. 由于重金属氧化物玻璃的极高非线性效应, 研究其双光子吸收显得尤其重要. 目前 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 玻璃的非线性折射性能得到了一定的研究, 然而其非线性吸收性能还未见报道.

本论文将报道 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 三元系统玻璃的非线性吸收特性, 实验采用开孔的 Z 扫描技术, 并且分析了非线性吸收系数 β 和线性折射率 n , 光学带隙 E_{opg} 等光学参量之间的关系.

1 实验

实验玻璃的组成(摩尔百分数)是: $(70-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $30\text{B}_2\text{O}_3$ - $x\text{SiO}_2$, $x = 5, 10, 15, 20$, 并且分别命名为 BBS1、BBS2、BBS3 和 BBS4. 熔制玻璃原料分别为分析纯的 Bi_2O_3 、 H_3BO_3 以及石英砂. 称取 50g 配合料, 充分混合均匀, 置于刚玉坩埚内, 放入电炉中于 1200°C 下熔融 30min, 将均化好的玻璃液浇铸于预热的石墨模具上, 移入 400°C 精密马弗炉中缓慢退火至室温.

将退火后的玻璃研磨, 抛光, 加工成 2mm 厚的双面平行薄片. 样品在波长为 632.8nm 下的线性折射率 n 采用韩国 SAIRON 公司 SPA4000 型棱镜耦合仪测量. 样品的吸收光谱用 Perkin-Elmer-Landa 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测量. 样品的非线性吸收系数 β 采用开孔的 Z 扫描测量, 具体的实验装置见参考文献[8], 激光源采用美国 Coherent 公司 Mira 900-D 型钛宝石飞秒激光器, 脉冲宽度为 200fs, 重复频率为 76MHz. 以上实验均在室温下进行.

2 结果和讨论

2.1 线性折射率

如图 1 所示, 玻璃的线性折射率 n 和 Bi_2O_3 含量之间呈现出明显的线性关系. 在高含量 Bi_2O_3 的玻璃中, Bi^{3+} 离子既可以作为网络的修饰体, 也能以网络形成体的形式存在, 随着 Bi_2O_3 含量的增加, 网络形

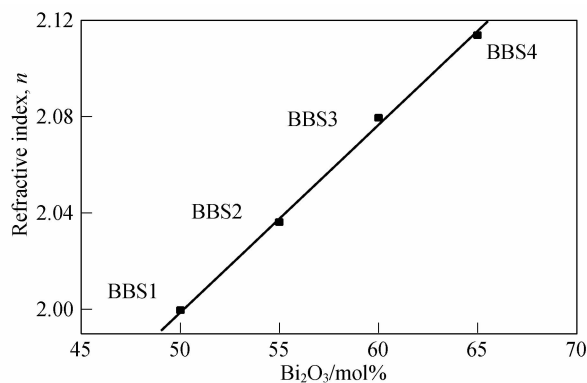


图 1 在 632.8nm 波长下的折射率 n 与 Bi_2O_3 含量的线性拟合

Fig. 1 Linear fitting of refractive index n vs Bi_2O_3 content at the wavelength of 632.8nm

成体 $[\text{BiO}_4]^{5-}$ 原子团的含量增加. 同时, Bi^{3+} 离子半径大, 场强小, 极化率高, $[\text{BiO}_4]^{5-}$ 原子团中 Bi^{3+} 离子与场强高的氧离子排列较紧密, 使 Bi^{3+} 离子进一步极化变形. 最终, 玻璃系统的线性折射率 n 随着 Bi_2O_3 含量的增加而增大. 一般来讲, n 值较高的材料能体现出高的三阶非线性效应, 因此可以认为非线性吸收也会随着 Bi_2O_3 含量的变化而变化.

2.2 吸收光谱

在强光下, 玻璃的吸收系数可以表示为:

$$a(I) = a + \beta I \quad (1)$$

其中 I 为光功率密度, a 和 β 分别是线性和非线性吸收系数. 式(1)表明, 介质在强激光作用下的光吸收与线性吸收以及同光强有关的非线性吸收有关. 图 2(a) 是玻璃样品的吸收光谱, 可以看到随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比值的增加, 玻璃的紫外吸收限 λ_{off} 向长波长方向移动. 根据能带理论, 玻璃中紫外吸收带是由阴离子的价带中的电子受到光激发跃迁到导带形成的. 在铋酸盐玻璃中, 紫外吸收由电子从 O^{2-} 的 2P 到 Bi^{3+} 中 6P 能级的跃迁引起, 它们之间的能量带隙 E_g 能通过光学带隙 E_{opg} 反映. 根据 Tauc 法则^[9], 可以通过线性吸收光谱来计算 E_{opg} 的大小:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{opg}})^m \quad (2)$$

其中 $h\nu$ 是入射光子能量, B 为与电子跃迁效率有关的常数; m 为与引起光吸收的电子跃迁种类有关的参数, 通常在玻璃这种绝缘材料中 m 的值为 2^[8,10], 即间接允许跃迁. 如图 2(b) 所示, 玻璃的 E_{opg} 随着 Bi_2O_3 含量的增加而逐渐变小. 这主要是因为玻璃的紫外吸收和玻璃中的非桥氧键的数量有关. 随着 Bi_2O_3 含量的增加, 非桥氧键的数量增加, 玻璃中总的键能减小, 从而导致玻璃的紫外吸收增强, λ_{off} 向长波长方向移动.

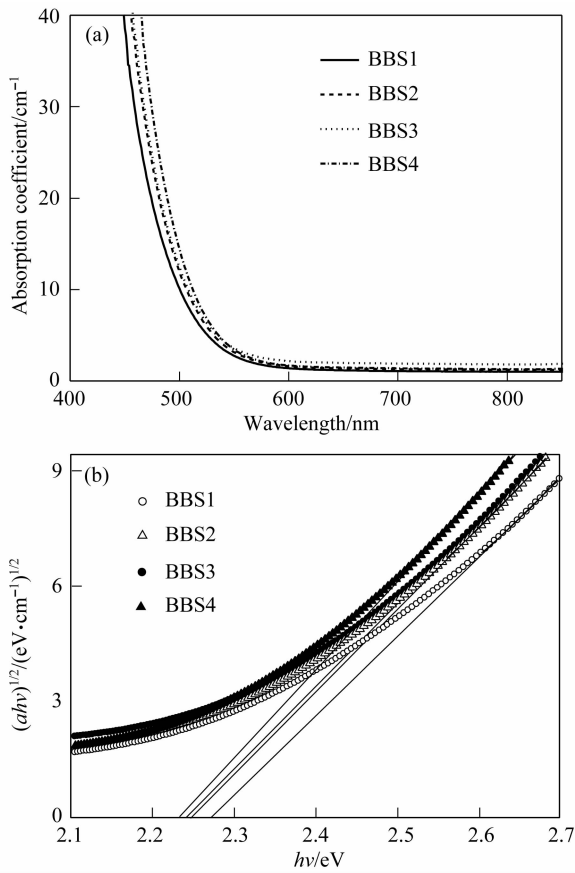


图2 (a)玻璃样品的吸收光谱; (b)玻璃样品的 Tauc 曲线
Fig. 2 (a) Absorption spectra of the glass samples; (b) Tauc plots of the samples

2.3 非线性吸收

用开孔的 Z 扫描方法测量了在 770、800 和 850nm 三个波长下各个样品的非线性吸收系数 β 。图 3(a)和(b)分别是在三个测量波长下玻璃样品 BBS1 以及在 770nm 波长下 BBS2-4 的归一化 Z 扫描曲线,在曲线中可以看到在焦点($Z=0$)处吸收增强(透过减小)的现象,而三个测量波长的光子能量 $h\nu$ (1.61、1.55和 1.46eV) 处于各个玻璃样品的双光子吸收 (TPA) 范围内($E_{\text{opt}}/2 < h\nu < E_{\text{opt}}$),说明该非线性吸收属于 TPA^[11]。

同时,图 3 中曲线的谷深的变化反映了 TPA 系数 β 的变化:谷越深 β 值越大,反之谷越浅 β 值越小。 β 的具体值可以将归一化曲线 T 用下列公式^[8]拟合得到:

$$T = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}(x^2 + 1)} \Delta T_v \quad (3)$$

$$x = \frac{z}{z_0} = \frac{z\lambda}{\pi\omega_0^2} \quad (4)$$

其中 $\Delta T_v = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$, I_0 是焦点处光强, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ 定义为样品的有效厚度, L 是样品实际厚度, λ 是入射光波长, ω_0 是激光在焦点处的束腰

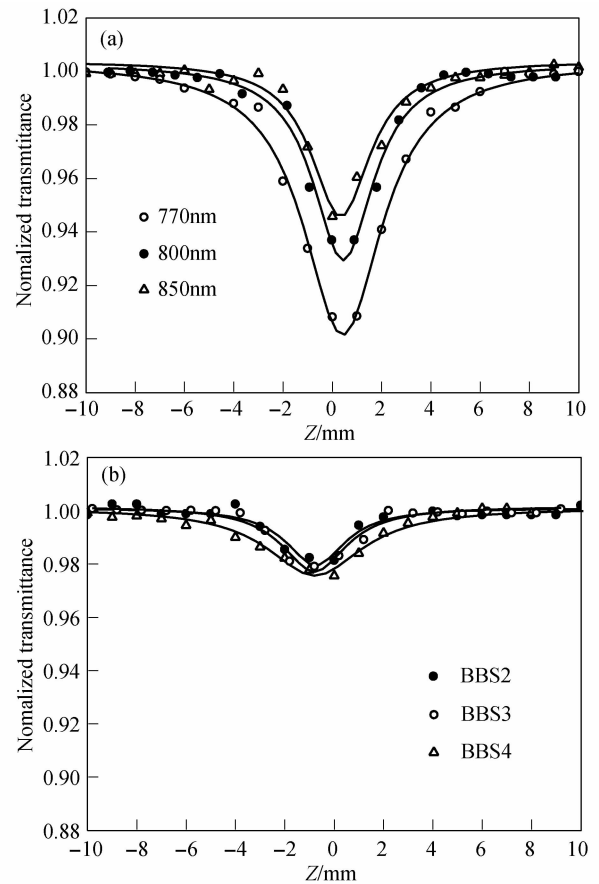


图3 玻璃样品的开孔归一化 Z 扫描曲线
Fig. 3 Normalized Z-scan curves with open aperture
(a) BBS1 at various wavelengths; (b) BBS2-4 at wavelength of 770nm

半径。各个实验结果如表 1 所示,可以看到 Bi_2O_3 含量最少的样品 BBS1 在三个波长下有着相对较高的 β , 并且随着测量波长的增加, β 值减小;而 BBS2、3、4 三个高 Bi_2O_3 含量的样品在 800 和 850nm 两个波长下都没有观察到 TPA, 只有在 770nm 波长下才表现出微弱的 TPA(如图 3(b))。

所谓双光子吸收 (TPA) 就是介质在强激光作用下,处于基态的电子吸收一个能量较小的光子后跃迁到邻近的虚态,然后再吸收另一个光子跃迁到最终态,这个过程通常被玻璃导带到价带间的局部能隙状态 (gap state) 所影响而分为谐振和非谐振型的 TPA^[12]。在玻璃样品 BBS1 中,由于其较大的光学带隙 E_{opt} ,入射光子能量容易接近于玻璃中作为局部能隙状态的 Bi^{3+} 离子的 6S 能级^[5],从而使虚态实体化,内部能级之间的吸收饱和而产生激子的吸收,从而使 TPA 发生谐振作用。另一方面, BBS1 的 β 值随着测量波长的减小而增大,这是因为随着入射光子能量的增加,电子在跃迁到 6S 能级后产生激子能量增大,使能带进一步展宽^[12],从而增强了 TPA。由于 BBS1 有着谐振型的双光子吸收,因此该玻璃组分能够被应用到保护光学精密器件的光限幅器件 (OL) 中。

表 1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系统玻璃的光学
和非线性吸收参数

Table 1 Summary of optical and nonlinear absorption
parameters of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass samples

Sample	n at 632.8nm	E_{opt}/eV	$\beta/(\times 10^{-12}, \text{m} \cdot \text{W}^{-1})$		
			770nm	800nm	850nm
BBS1	1.9996	2.268	6.10	3.70	3.67
BBS2	2.0362	2.245	0.31	—	—
BBS3	2.0792	2.239	1.16	—	—
BBS4	2.1138	2.229	1.71	—	—

其它三个有着较高 Bi_2O_3 含量的玻璃样品 (BBS2~4) 只在 770nm 的短波长下才表现出微弱的非线性吸收, 这说明它们体现出的是非谐振型的 TPA, 即电子从导带到价带的跃迁是通过纯吸收两个小能量的光子而不受到局部能隙状态的影响. 这是因为随着 Bi_2O_3 含量的增加, 非桥氧键数量也随之增加, 这使 Bi^{3+} 离子的相邻原子对其的束缚减小, 从而使 Bi^{3+} 离子的 6P 能级展宽^[5], 玻璃的紫外吸收限向长波长方向移动, 光学带隙 E_{opt} 显著减小 (图 2(b)). 进而, 由于 6P 能级的展宽, 使玻璃中到作为谐振 TPA 中间能隙状态的 Bi^{3+} 离子 6S 能级的宽度也进一步增加, 入射光子无法造成 Bi^{3+} 离子中 6S 到 6P 能级的电子跃迁, 所以谐振型的 TPA 在三个测量波长下几乎为零. 另一方面, 由于非谐振型的 TPA 很小, 因此现有精度的 Z 扫描无法测量到在 850 和 800nm 波长下实际的 β 值; 在 770nm 波长下, Z 扫描观测到了 BBS2~4 的 TPA, 但其表征远小于在三个测量波长下的 BBS1 (图 3), 说明光子能量的增加能够增加非谐振的 TPA. 此外, 随着 Bi_2O_3 含量增加, 玻璃的非线性折射性能^[3] 也随之增大, 因此导致 TPA 受到光生载流子^[13] 的影响而使其 Z 扫描曲线中的谷加深 (图 3(b)), β 值增加. 由于 BBS2~4 在三个测量波长下表现出非谐振型的 TPA, 表明它们在该波长下是优良的全光开关 (AOS) 材料^[6].

3 结论

用 Z 扫描的方法研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系统玻璃在 770、800 和 850nm 波长下的非线性吸收特性. 结果表明: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃的非线性吸收属

于双光子吸收 (TPA). 由于低 Bi_2O_3 含量玻璃样品 (BBS1) 的局部能隙状态和 Z 扫描测量的波长发生作用, 产生了谐振型的 TPA, 非线性吸收系数 β 很大并且其值进一步随着入射光子能量的增加而增大. Bi_2O_3 含量较高的样品 (BBS2~4) 由于局部能隙状态的展宽, 没有产生 TPA 的谐振效应, 并且由于它们线性折射率 n 较高, 使它们的 β 值受到非线性折射的影响, 随着 n 值的增大而增大.

参考文献:

- [1] Dumbaugh W H, Lapp T C. Heavy-metal oxide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(9): 2315-2326.
- [2] 王其良, 唐 膺 (WANG Qi-Liang, *et al.*). $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系重金属氧化物玻璃的结构与光学性能. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11**(2): 219-224.
- [3] Hasegawa T, Nagashima T, Sugimoto N. Z-scan study of third-order optical nonlinearities in bismuth-based glasses. *Opt. Commun.*, 2005, **250**(4/5/6): 411-415.
- [4] Lin Z S, Wang Z Z, Chen C T, *et al.* Mechanism for linear and non-linear optical effects in monoclinic bismuth borate (BiB_3O_6) crystal. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(11): 5585-5590.
- [5] Tanaka K. Two-photon optical absorption in amorphous materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **338-340**: 534-538.
- [6] Mizrahi V, DeLong K W, Stegeman G I. Two-photon absorption as a limitation to all-optical switching. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(20): 1140-1142.
- [7] Leites R C C, Porto S P S, Damen P C. The thermal lens effect as a power-limiting device. *Appl. Phys. Lett.* 1967, **10**(3): 100-101.
- [8] 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. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**(29): 3468-3472.
- [9] Saffarini G, Saiter J M, Schmitt H. The composition dependence of the optical band gap in Ge-Se-In thin films. *Opt. Mater.*, 2007, **29**(9): 1143-1147.
- [10] Bahgat A A, El-Samanoudy M M, Sabry A I. Optical and electrical properties of binary $\text{WO}_3\text{-Pb}_3\text{O}_4$ glasses. *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60**(12): 1921-1931.
- [11] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4): 760-769.
- [12] Van Stryland E W, Woodall M A, Vanherzeele H. Energy band-gap dependence of two-photon absorption. *Opt. Lett.*, 1985, **10**(10): 490-492.
- [13] Guha S, Van Stryland E W, Soileau M J. Self-defocusing in CdSe induced by charge-carriers created by 2-photon absorption. *Opt. Lett.*, 1985, **10**(6): 285-287.