

# CdSSe 掺杂玻璃中的光致暗变效应研究

靳春明 秦伟平 赵家龙 周方策

窦 恺 刘俊业 黄世华 虞家琪

(中国科学院长春物理所,长春, 130021)

1990年7月2日收到

本文用 DFWM 和荧光光谱方法研究了光致暗变效应对 CdSSe 掺杂玻璃光学性质的影响,解释了经过强光照射的样品, DFWM 反射率, 荧光强度和透射率降低的原因。

主题词 非线性光学, 光致暗变效应, DFWM

## 一、引言

CdSSe 掺杂玻璃已引起人们越来越大的兴趣。这种材料具有大的光学非线性和快速非线性响应, 极有希望应用于快速光学开关器件。这种材料中含钾, 因此还是通过离子交换制造光波导的好材料。近年来, 有关这种材料的光学非线性性质的研究报道越来越多, Jain 和 Lind<sup>[1]</sup> 的先驱性工作指出, 在 DFWM 实验中, CdSSe 掺杂玻璃的光栅弛豫时间短于 8ns。Yao 等人<sup>[2]</sup>测到 30ps 量级的光栅弛豫时间和一个 9ns 的慢成份。Yomoto 等人<sup>[3]</sup>观测到 25ps 的光学双稳现象。赵峰等人<sup>[4]</sup>后来又测出短达 3.5ps 的非线性响应时间。Cotter<sup>[5]</sup> 则发现衰减时间是依赖于实验所用激光光强的, 它随光强的增加, 在从 10ns 到 10ps 的范围内变化。另一方面, 已报道的三阶极化率  $\chi^{(3)}$  的测量值也有惊人的差异, 竟然在  $10^{-11}$ — $10^{-8}$  esu 内变化<sup>[6]</sup>。

Roussignol 等人<sup>[7]</sup>对大量看来互相矛盾的实验结果作出了合理的解释。他们指出, 这种材料在强光照射后出现黑斑, 同时响应时间变短, DFWM 反射率降低。他们把这种现象称为光致暗变 (photodarkening) 效应, 认为这是由一种不可逆光化学反应引起的, 这种光化学反应使得在载流子复合过程中起着重要作用的陷阱能级失去作用。

Mitsunaga 等人<sup>[8]</sup>后来提出了一个包括导带, 价带和中间陷阱能级的三能级模型, 定性地解释了他们称之为激光退火效应的光致暗变效应。本文作者曾用放大的自发发射 (ASE) 技术测得在对应中间陷阱能级的宽荧光带处存在净光学增益, 为上述三能级模型提供了有力的实验证据。

然而, 光致暗变效应究竟是通过何种机制影响这种材料的光学非线性性质的, 这个问题至今尚无定论。由于这种效应的影响又是如此重要, 因此人们对它的探讨一直在进行。

在这篇文章中, 我们通过 DFWM, 荧光光谱和透射谱等实验, 研究了 DFWM 反射

率, 荧光强度及透射率随着样品的曝光强度和曝光时间的变化规律, 提出了光致暗变效应的可能机制。

## 二、实验与结果

实验所用的样品为国产 CB550 截止滤光片, 厚度为 2mm。光源为 Quanta-Ray 调 Q Nd:YAG 激光器, 波长为 532nm, 脉冲宽度为 10ns, 重复频率为 10Hz。全部测量在室温下进行。

DFWM 实验采用图 1 所示的通常装置。输入激光束在分束器  $BS_1$ (5%) 处第一次分束, 得到探测光束  $I_p$ , 在分束器  $BS_2$ (50%) 处得到前向与背向泵浦光  $I_f, I_b$ 。 $I_p$  与  $I_b$  的夹角约为  $3\sim4^\circ$ , 信号光经分束器  $BS_3$ (50%) 进入光电倍增管 PMT。

为保证每次测量开始时样品为“新鲜”的, 在调好光路后和每次测量之前, 激光光斑在样品上的位置都通过平移样品而加以改变。

图 2 给出了在不同输入激光光强  $I_0$  下, DFWM 信号强度随样品曝光时间的变化。图中三条曲线分别对应三个不同的输入光强值。为便于比较, 对信号强度的最大值进行了归一化。

为进一步探讨 DFWM 信号随曝光时间降低的原因, 我们又测量了荧光强度及透射率随时间的变化。CB550 玻璃的荧光光谱如图 3 所示。图中曲线(a)是低光强下测得的。715nm 的宽带对应于陷阱能级的辐射复合; 570nm 的发光峰归因于带间复合。曲线

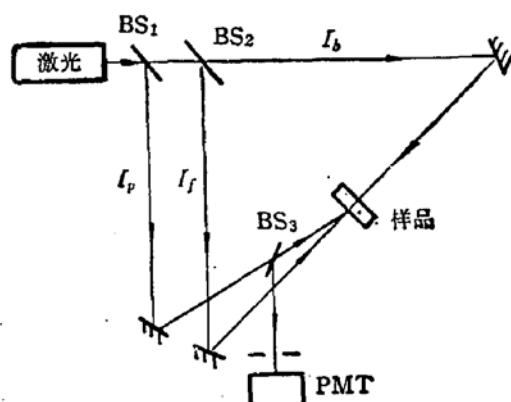


图 1 DFWM 实验装置图

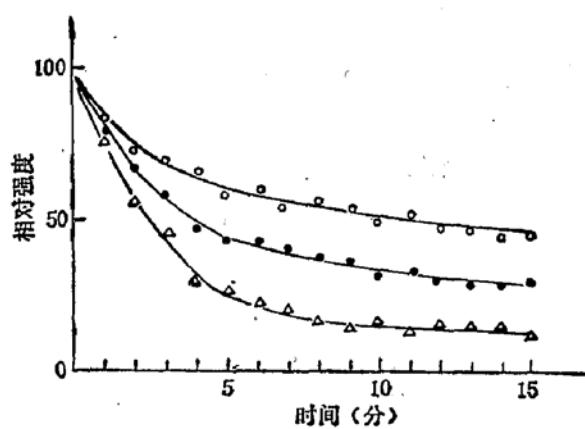


图 2 DFWM 反射率随曝光时间的衰减  
○, 0.57 MW/cm<sup>2</sup>; ●, 1.1 MW/cm<sup>2</sup>; △, 1.75 MW/cm<sup>2</sup>

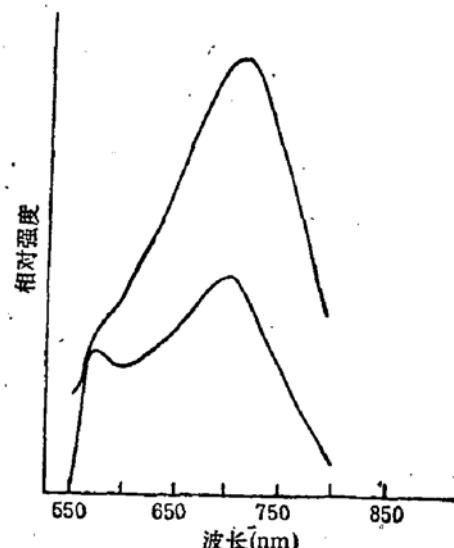


图 3 不同强度下的荧光光谱  
图中 上部曲线为(a), 下部曲线为(b)

(b) 是样品在  $22\text{MW}/\text{cm}^2$  的光强下曝光四十分钟后测得的。715nm 的宽带明显变弱，带间复合的峰也有所下降。

图 4 给出了 715nm 宽带发光随曝光时间的衰减。图中的两条曲线分别对应两个不同的曝光光强。

透射率 ( $\lambda = 532\text{nm}$ ) 随样品曝光时间变化的测量结果在图 5 给出。在样品曝光的初始阶段，透过率下降很快。随着曝光时间的增加，透过率趋向于一个渐近值。

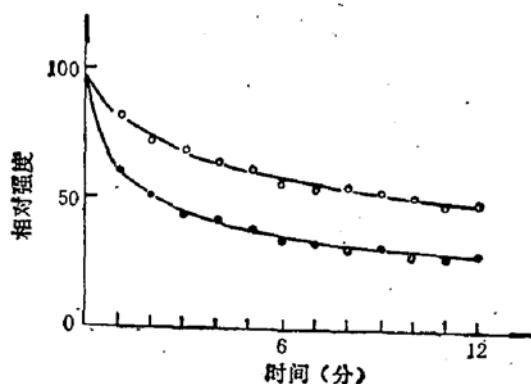


图 4 荧光强度随曝光时间的衰减  
○,  $0.57\text{MW}/\text{cm}^2$ ; ●,  $1.1\text{MW}/\text{cm}^2$

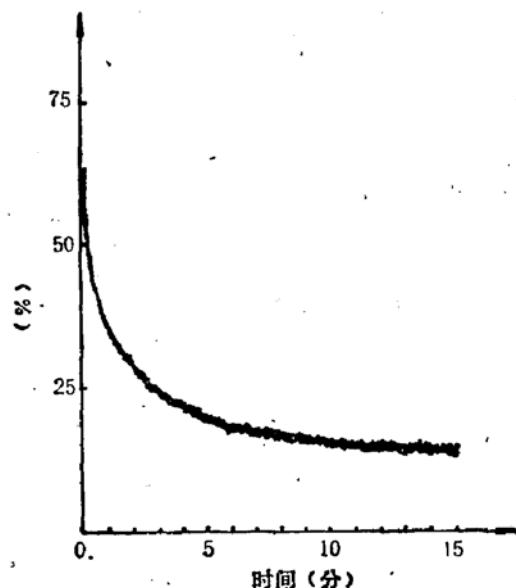


图 5 透过率随曝光时间的衰减 光强  $20\text{MW}/\text{cm}^2$

### 三、讨 论

图 2 中给出的 DFWM 反射率  $R$  随样品曝光时间的衰减表现出极其相似的行为。在曝光的初始阶段  $R$  衰减很快, 但几分钟之后, 就都各自逐渐趋于某一渐近值。此外, 还可以看到,  $I_0$  值越大, 相应的信号渐近值就越低, 并且  $R$  衰减到渐近值的时间也基本相同。

值得注意的是 715nm 宽带荧光随曝光时间的变化(图 4)以及透射率随曝光时间的变化和上述 DFWM 反射率  $R$  随曝光时间的变化也极其相似, 它们也都是在一个较快的初始衰减后逐渐趋于一渐近值。

在其它波段的光照下, 样品也出现类似的光致暗变效应。我们曾观察到样品在 337, 488, 514.5nm 等波长的光照射下表面出现的黑斑及发光与透射的减弱。

上述实验结果表明, 样品在强光下曝光时, 新的无辐射复合通道出现并随曝光时间增加。因为透射率的降低意味着吸收的增加, 而在吸收增加的同时, 荧光光强反而下降, 这一事实只能用受激载流子无辐射复合的增加来解释。因此, 我们建议这样来理解光致暗变效应: 在强光下曝光后, 中间陷阱能级的布居数(对应 715nm 的荧光带)发生了变化。这些陷阱能级实际上是与 CdSSe 微晶和玻璃基体间的界面有关的电子状态。我们曾测量过不同 CdSSe 颗粒度的 CdSSe 掺杂玻璃的荧光光谱。发现大颗粒度的情况下该荧

光带的发光比小颗粒度的情况明显降低。这是由于微晶颗粒大者,界面面积减少的缘故。强光的照射可能使界面上出现新的空位,或改变界面上原子络合的状态,从而形成新的无辐射复合中心,使得原来通过长寿命的中间态辐射跃迁到基态的粒子数减少。表现为荧光强度,DFWM 反射率下降和响应时间变短。

已经被广泛接受的一个事实是,上述光致暗变效应是不可逆的,但如将曝光后的样品在适当温度下处理数小时,则可使其复原。我们建议对此做如下理解:曝光后出现的新界面状态复原到曝光前的状态需要越过一位垒。适当的温度提供了越过此位垒的激活能,使新产生的空位经扩散消除或使界面上原子间的络合恢复。

### 参 考 文 献

- [1] R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 647 (1983).
- [2] S. S. Yao, C. Karaguleff, A. Gabel, R. Fortenberry, C. T. Seaton, G. I. Stegeman, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 801 (1985).
- [3] J. Yumoto, M. Mitsunaga, and K. Kubodera, in Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics (Opt. Soc. Am. Washington, D. C., 1987) paper Thu15.
- [4] Zhao Feng, Han Li, Zhang Yun, and Fei Haosheng, *Phys. stat. sol.*, (b) **150**, 663 (1988).
- [5] D. Cotter, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3** (13), 246 (1986).
- [6] B. Van Wonterghem, S. M. Saltiel, T. E. Dutton, and M. Rentzepis, *J. Appl. Phys.*, **66**(10), 4935 (1989).
- [7] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik, and G. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am.*, **B40**(1), 5 (1987).
- [8] Masaharu Mitsunaga, Hiroyuki Shinojima, and Ken-ichi Kubodera, *J. Opt. Soc. Am.*, **B5**(7) 1448 (1988).
- [9] J. Warnock and D. D. Auschalom, *Phys. Rev.*, **B32** 5529 (1985).

## Investigation on Photodarkening Effects in CdSSe-doped Glass

Jin Chunming, Qin Weiping, Zhao Jialong, Zhou Fangce  
 Dou Kai, Liu Junye, Huang Shihua and Yu Jiaqi  
*(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)*

### Abstract

Photodarkening effects on optical properties in CdSSe-doped glass are investigated by using degenerate four wave mixing (DFWM) and luminescence spectra. The reason for decay of DFWM reflectivity, luminescence intensity and transmission is proposed.

**Key words** Nonlinear optics, Photodarkening effects, DFWM