

光子学玻璃的应用及其性质

干福熹 陈 伟

光子学发展到目前阶段,已经基本上成为与现代电子学平行发展的一门新兴学科。其中的光子学玻璃就是当代特种玻璃的一个重要发展,也是光子学材料中最重要的一类,它包括的几个主要方面是激光玻璃和玻璃光纤,光功能玻璃和非线性光学玻璃,光波导玻璃和光子存储玻璃等,内容涵盖了物理、化学、制备工艺、器件应用等多门传统学科以及它们的交叉学科。本文重点介绍光子学玻璃在光子学领域的主要应用及其性质。

一、光子学玻璃概述

长期以来,传统光学一直是以光的自发辐射和非相干性传播为主。1960年激光的产生,由于它的高亮度和强相干性等特点,使得光学研究逐步转向以光的受激发射和相干性传播为主。具体而言,研究目标已经从较弱的光频电磁辐射转向强场作用下的光频电磁辐射,研究内容也已经从以往弱光作用下的线性光学效应转向强光作用下的非线性光学效应。这就是传统的光学向光子学转变的基本原因,这一转变直接导致了光子学的兴起。

1970年于美国丹佛召开的第9届国际高速摄影会议上,波德沃尔特(L. J. Poldervaart)在教育组的讨论中首次提出了光子学的概念,认为光子学是研究以光子作为信息载体的科学。从光学玻璃到光子学玻璃的发展历程上来看(具体详见干福熹等著《光子学玻璃及应用》一书),光子学研究的是光子的产生、探测和控制,并涉及光子受激发射、光子的频率变换、极化态和偏振态的变化等诸多领域,它们的物理机制不仅是当代信息科学的基础,也是与光子或光波的能量密切相关的。随着光子学的发展和运用,使得光子作为信息和/或能量的载体,进一步促进了包括玻璃态和晶态材料在内的各种光子学专门材料的诞生。

目前较为重要的光子学材料有:(1)激光材料:包括激光晶体、激光玻璃、半导体激光材料、光纤材料等;(2)光子探测材料:以半导体材料为主,

包括多量子阱、线阵、面阵等结构;(3)光子频率、极化态和模式的变换材料:包括非线性光学材料、半导体饱和吸收阱、超晶格材料等;(4)光子存储材料:包括光折变材料、光色材料、电子俘获材料等。未来光子学的发展仍然需要探索新型光子学材料,其中玻璃态或者无定形材料的探索应该是一个最为重要的发展方向。

二、光子学玻璃和光子产生

关于光子产生这方面的研究和运用,现在已经不再满足于以往中小功率激光材料和激光器件的研制,更高的追求是高功率或者大能量激光的产生,而稀土离子掺杂的激光玻璃正是产生巨光子的首选材料,其中的代表性材料是掺有钕离子的激光玻璃。由于各国的技术保密,已经发展出多种型号,例如日本Hoya公司的LHG-8型钕玻璃,德国Schott公司LG-770型钕玻璃,上海光学精密机械研究所研制成功的N31和N41型掺钕磷酸盐激光玻璃,它们都已经应用于激光核聚变实验方面的激光驱动器上,光谱和光学性质具有一定的相似性。图1为尺寸达到米级的大口径钕玻璃片,是采用磷酸盐玻璃连续熔炼技术制备的,已经完成两大面的精密抛光,

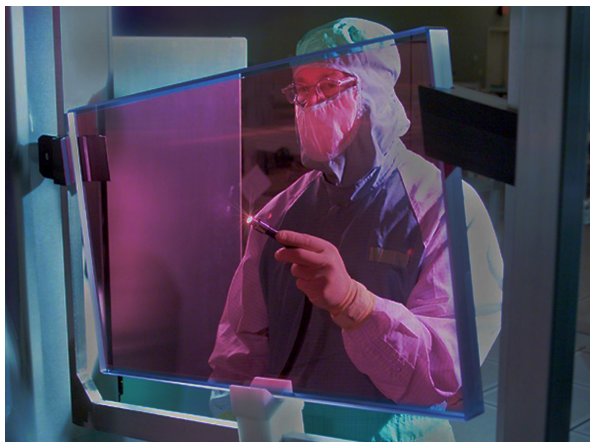


图1 用于美国国家点火装置NIF的大口径激光钕玻璃
(引自:T. I. Suratwala, J. H. Campbell, P. E. Miller, et al, Phosphate laser glass for NIF: production status, slab selection and recent technical advances, SPIE, vol 5341, 2004, 102)

将用于美国大型激光 NIF 装置中，起到主激光放大作用。

掺铈激光玻璃应用于高功率激光系统已经有一段时间，对于掺铈磷酸盐激光玻璃也已经进行了大量的研究工作。之所以选择掺铈磷酸盐激光玻璃，主要原因是它具有较大的受激发射截面，较高的能量存储密度及有效的能量存储和提取效率。从产生光子的原理来看，高功率激光玻璃与普通激光材料产生光子的机理基本上是相似的。但是从产生“巨光子”的目标来看，设计和研制高功率激光玻璃又增加了关于能量存储和提取效率等问题的进一步限制。普通激光材料一般首先看重受激发射截面的性质，也就是首先看重材料是否容易实现受激发射。而高功率激光玻璃还必须关注是否能够将可能产生“巨光子”的电子停留在受激态，从而产生更为巨大的光子能流，其输出功率能够高达 100TW 量级以上。

通常用于高功率激光装置，例如惯性约束核聚变装置的激光铈玻璃受激发射截面为 $3.5 \sim 4.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ，在氙灯泵浦条件下的放大增益系数约为 0.05 cm^{-1} ，对应的饱和能量密度约为 5 J/cm^2 。一般情况下，铈玻璃的储能密度可达到 0.25 J/cm^3 。但为了能够在单块铈玻璃片中获得尽可能多的激光能量，仍然需要使用大尺寸的激光铈玻璃坯片，目前中、美、法等国设计的大型激光装置均采用米级尺寸的铈玻璃坯片。脉冲持续时间在 1 ns 左右或低于 1 ns 的高功率激光系统主要用于激光核聚变实验，这需要大量的大尺寸、高光学品质的掺铈激光玻璃。

1995 年，美国能源部正式批准在劳伦斯利弗莫尔国家实验室设计和建造用于诱导热核反应的大型激光装置，命名为“国家点火装置（NIF）”，将光子学推上了一个更高的台阶。它代表了未来一种几乎用之不尽的洁净能源，尽管发生了一次类似的小型热核爆炸，但并没有产生裂变反应所导致的长寿核废料。它的设计规划是将四台铈离子光纤激光器的输出，分束为 192 路种子激光，每束种子激光分别经过在前置放大器和主放大器中的掺铈激光玻璃的激光放大，最终 192 束激光的总功率能够达到数千兆瓦以上。这些激光再经过三倍频转换后，从各个方向均匀地射击到由氘和氚制成的靶丸上，期望能够在很短的时间内将靶丸压缩上百万倍，产生几亿度的高温。如果靶丸上高温等离子体来不及扩散，

就有可能产生热核反应，从而给人类带来不会枯竭的清洁电能。这一过程，类似于自然界中的太阳，太阳中发生的热核反应依靠的是太阳本身存在的内部巨大引力来实现的，而人类则采用掺铈激光玻璃所产生的“巨光子”流，以人为压缩代替太阳内部巨大引力作用。

能够产生光子的激光玻璃材料还包括光纤通信应用中的玻璃光纤材料、玻璃平面光波导材料和近红外-中红外波段的激光玻璃材料，等等。总而言之，产生光子是光子学的一个非常重要的基础，另一方面是如何控制光子的传播。

三、光子学玻璃和光子控制

对光子的控制，与对电子控制的思路是类似的。总体上可以通过在它们的传播途径中，对一些区域中所存在的相互作用势加以变化，使得这些粒子发生反射或反向散射，从而把它们的传播限制在特定路径中。例如可以将光子限制在一个高折射率或高反射区中，这些限制可以在一个或多个维度上发生。在平面波导中，限制只发生在一个方向上。而在波导管或光纤中，限制可以发生在两个方向上。

更加相似的是光子和电子在周期势场下的定域化。当电子在晶体中，存在着电子受到其周围周期性势场作用和影响的情况，周期性势场是由组成晶体的周期性排列的离子所形成的。电子可以自由通过规则排列的晶格，但是当它们运动时，它们在每个点阵位都要受到原子核强库仑作用的影响。与此相似，光子在由光子学玻璃人为组成的光子晶体中，由于光子晶体呈现出有序排列的介电结构，就具有了周期性变化的介电常数，其中相对折射率 n_1/n_2 表现出一种很强烈的周期性势场，形成了在人工设计制作的光子晶体中实现对光子的人为控制和限制。

我们知道，在周期性势场中运动的电子，它的薛定谔方程关于电子能量的解是由周期性势场决定的，它导致了电子所处能带的分裂：其中低能量带称为价带，高能量带称为导带。两带之间由一个“禁止”能带隔开，其宽度称为带隙，它在决定电子在晶体中的特性时起着重要的作用。类似地，通过对色散曲线的计算，在光子晶体中也同样形成能带的分裂，带之间也存在类似于价带和导带之间的禁止频率区，称为光子带隙，处于这一频段内的光子是不能够在光子晶体中传播的。通过研制不同的新型

光子学玻璃，以及通过设计不同的光子晶体结构，能够在不同频段的一维或多维方向上形成所希望的光子带隙。研究发现，光子晶体的光子带隙性质，主要取决于光子晶体的三个因素：（1）不同介质之间介电常数的差异；（2）一种介质在另一种介质中的填充率；（3）光子晶体具有的周期性排列结构。

光子晶体的一个典型应用是光子晶体玻璃光纤，利用的是光子晶体中缺陷态的特殊性质。它的结构特点是光纤横截面上的介电常数受到波长量级的周期性调制，从光纤端面上看，出现了一个带有缺陷的周期性二维光子晶体结构，光沿着缺陷态在光子晶体玻璃光纤中传输。

如果将低折射率材料作为缺陷态引入光子晶体玻璃光纤，它的导光机理利用的就是这种全新的物理效应——光子晶体的光子带隙。如果横截面的中心是由低折射率材料构成，由于它低于包层材料的折射率，因此导光不可能利用光的全反射原理。只能是经过对包层微结构进行严格的人工排列，使得在沿光纤截面的方向上形成光子带隙，频率落在包层禁带范围内的光不能在包层中传播，从而被严格限制在缺陷态中传播，这样就实现了对光子的控制和限制。值得注意的是，为了使得光子晶体玻璃光纤包层中能够具有完全有效的光子带隙，就要求周期性排列非常精确，一方面要满足设计对带隙频率的要求，另一方面排列的间距和尺寸要满足加工条件的要求。而这些都需要新型光子学玻璃材料的支撑，因此光子学玻璃被认为是光子学材料中最为重要的一类。图 2 示出了石英玻璃光子晶体光纤的制作，从光纤预制棒到经过拉制工艺获得的光子晶体光纤。

需要说明的是，目前光子晶体玻璃光纤并不是全部由光子带隙导光机理主导的。全内反射导光机理，由于并不依赖于周期性结构所产生的光子带隙，降低了对周期性排列的精确要求，能够较为容易地实现光纤制备，因此也有很好的应用。而且这两种导光机理也不是完全分立存在的，如果在合适的光子晶体结构下，全内反射导光和光子带隙导光能够同时存在于光子晶体玻璃光纤中。

由于光子晶体玻璃光纤具有特殊设计的结构，具有传统光纤所不具备的一些特有的光学性质。对于全内反射导光机理的光子晶体玻璃光纤，光纤横截面中心采用高折射率材料为纤芯，其周围采用周

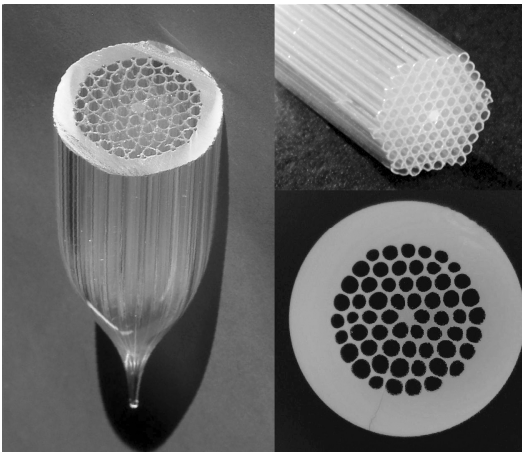


图 2 从光纤预制棒到经过拉制工艺获得的光子晶体光纤
(引自: Klaus Mörl, Hans-Rainer Müller, Johannes Kirchhof, et al, Optical properties of microstructured optical fibers, SPIE, vol 5595, 2004, 66)

期性排列的空气孔则相当于包层。纤芯因缺少空气孔形成缺陷态，将与包层之间存在有效折射率差，导致光的全内反射，类似于普通的阶跃光纤。在这种情况下，当包层空气孔的孔径和间距比值满足某些值时，光子晶体玻璃光纤将具有无截止单模特性。当这个比值增大时，在短波方向出现多模的现象，而长波方向仍然维持单模特性。理论上，该比值 ≤ 0.2 时可以实现宽带单模运转的特性。更为重要的是，光子晶体玻璃光纤的无截止单模特性是与光纤结构的绝对尺寸无关的。即放大光纤结构的尺寸时，光子晶体玻璃光纤仍然可以保持单模传输，这就为实现大模面积玻璃光纤提供了新的途径。

同时具有大模面积和保持单模运转这两个特性的光子晶体玻璃光纤，极具应用价值。例如在高功率激光产生和传输的应用中，大模面积可以避免许多由于激光功率过高而带来的非线性效应。另一方面，通过人为设计，在一些需要利用光学非线性的领域，例如超连续谱应用领域，又需要提高光子晶体玻璃光纤的光学非线性效应。当一个超短强脉冲通过光纤介质的时候，由于一系列非线性效应的作用可使得这个脉冲的频谱大幅度展宽，从而获得宽带连续光谱。光子晶体玻璃光纤因为具有高非线性效应和可控色散特性，成为产生超连续光谱的有效手段。

四、光子学玻璃和光学非线性

衡量光纤的光学非线性大小的参数是有效非线性系数。增加纤芯的非线性折射率，或者减小有效模面积，都可以增强光子晶体玻璃光纤的非线性效

应。前者主要取决于是否能够研制出高非线性折射率的新型光子学玻璃材料，而后者主要通过改变孔间距就可以对有效模面积进行调节。调节范围在1500 nm 波长处，约为1~800 μm^2 ，远大于普通光纤的调节范围20~100 μm^2 ，还可以使得有效模的面积降低到1 μm^2 ，从而大大增强光子晶体玻璃光纤的光学非线性效应。

光子学的发展还发现了一些关于玻璃材料的特殊非线性光学性能。我们知道，三阶光学非线性在所有玻璃材料中均普遍存在。在非共振波段，透明玻璃中导致三阶非线性的主要因素包括：来源于电子的部分和来源于原子核的部分。前者是由于电子云畸变所产生，即原子和离子的电子极化度；后者则是由于原子核的偏移所产生的。这一类材料，包括纳米金属粒子掺杂复合玻璃材料和有机-无机杂化玻璃材料，它们的应用主要有以下两个方面：一是进行光波频率的转换，即通过所谓倍频、和频、差频或混频，以及通过光学参量等方式，拓宽激光波长的范围，以开辟新的激光光源；二是进行光信号处理，如进行控制、开关、偏转、放大、计算、存储等。

特殊的情况是玻璃材料的二阶光学非线性。通常情况下，玻璃材料是各向同性的，因此并不认为它们存在二阶光学非线性效应。因此，玻璃材料常常是被用作无源传输介质，而没有关于有源功能器件方面的应用。但是近年来研究发现，通过各种极化方法，如图3所示用于 $\text{GeO}_2\sim\text{SiO}_2$ 玻璃的紫外光极化，可以在玻璃材料中诱导出二阶光学非线性。而且，二阶光学非线性系数的大小与玻璃材料的种类、极化方式及极化条件直接相关，从而为新型有源光子学器件制作提供了新的途径。它的原理是：对于均匀的玻璃材料，是因为缺乏中心反演不对称性，使得二阶非线性系数为零。而极化可以破坏玻璃材料原来具有的中心反演对称。目前已经发现多种极化方法，能够有效地在玻璃材料中产生永久的二阶光学非线性，包括热极化、电晕极化、电子束注入、质子注入、紫外光辅助极化、光诱导极化等方法。获得了良好二阶光学非线性的玻璃材料，就可以应用于频率转换以得到更短波长的激光光源，获得电光调制、光开关等功能，而这些器件又能单片集成在光子芯片上。这将丰富光子学玻璃在光子学器件领域的应用和推广。

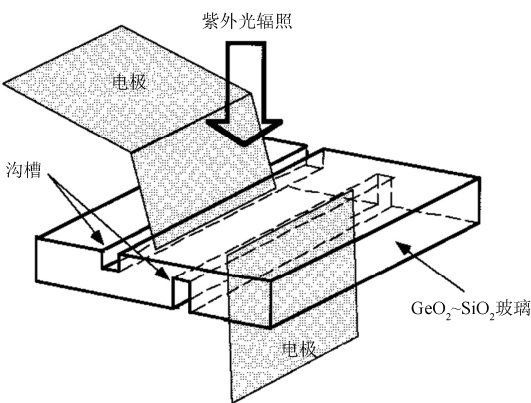


图 3 $\text{GeO}_2\sim\text{SiO}_2$ 玻璃的紫外极化示意图
(引自: Takumi Fujiwara, Masahide Takahashi, Akira J. Ikushima, Second-harmonic generation in germanosilicate glass poled with ArF laser irradiation, Appl. Phys. Lett., 71, 1997, 1032)

五、光子学玻璃和微结构调控

光子学玻璃不仅能够被诱导出原本不存在的二阶光学非线性效应，而且在强激光作用下还可以产生其他有趣的现象，如图4所示，掺 Eu^{3+} 的 AlF_3 系玻璃经过飞秒激光照射写入画像后， $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{2+}$ 离子价态发生了变化，紫外激发下发射蓝色光，从而将已经写入玻璃中的画像清楚地显示出来。

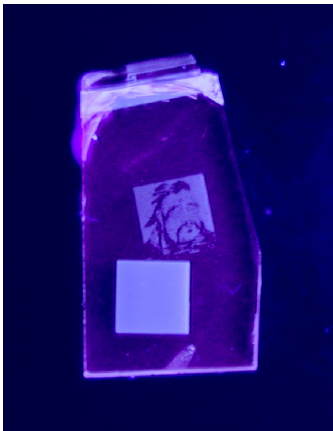


图 4 紫外辐照下形成蓝色发光显示出飞秒激光写入玻璃中的画像 (引自: Jianrong Qiu, Kiyotaka Miura, Kazuyuki Hirao, Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2008, 1100)

从目前关于激光与材料相互作用的研究来看，飞秒激光与连续激光以及长脉冲激光相比具有超强超快的优势。通过利用飞秒激光对玻璃内部进行空间选择性的微结构操控，发挥微结构的协同效应、量子效应和干涉效应，能够赋予玻璃高新的性能和功能。这是由玻璃材料具有短程有序而长程无序的非晶态结构、玻璃化转变和热力学亚稳性等决定的，

当玻璃受到强外场（电、光、磁）作用后，容易被诱导出新的电子结构和其他微观或亚微观结构。若能够对于因外场而诱导的结构变化进行空间有选择的微观修饰或改性，例如进行纳米或微米尺度的三维周期性排列和调制，则可赋予传统玻璃所不具备的特殊光、电性能。目前已可利用飞秒激光诱导折射率变化直写三维光波导、微光栅和光散射型光纤衰减器，也可以进行活性离子（稀土、过渡和重金属离子）的价态操作。这些新发现对于目前微纳光学和机械的设计和加工是重要的。

六、光子学玻璃和光学衍射极限

另一个重要的突破是针对光学衍射极限问题。目前的信息技术已经进入纳米时代，先进的纳米光子学器件和材料应该是高速、高分辨率和高集成的。由于器件最小特征尺寸和加工分辨率受限于光的衍射极限，现有技术已经接近理论极限，只有突破光学衍射极限才能进一步发展纳米光子学。光学衍射极限是指一个理想光点经过光学系统成像，由于瑞利衍射的限制，不可能得到理想像点，而是一个夫琅禾费衍射点。获得小于衍射极限的有效光斑或刻录点都可以认为是突破了光学衍射极限，目前主要通过远场波前调制、近场聚焦和材料响应三个途径来实现。其中光子学玻璃材料的发展和应用对于第三个途径是否有效是非常重要的，原因是利用功能材料来实现超分辨率和利用特殊光学元件（功能结构）来缩小光斑、提高系统分辨率，最终的分辨能力都是由功能材料本身的物化特性决定的。近年来，超分辨功能材料和技术的发展十分迅速，成为具有较高实用性的、能够实现光学超分辨率的最重要的技术途径之一。这方面典型例子包括基于材料非线性响应（如双光子吸收、饱和与反饱和吸收等）的超分辨率、基于阈值相变效应的超分辨率等。

基于光学非线性效应的超分辨材料，如硫系玻璃薄膜主要利用非线性材料的非线性折射或吸收特性来减小聚焦光斑，从而实现亚衍射极限的分辨率。目前已可利用硫系玻璃薄膜的三阶非线性效应获得亚衍射极限的聚焦光斑，其中非线性效应形成的梯度折射率分布和自聚焦可能是其主要原因。利用硫系玻璃的非线性吸收特性也可以获得超分辨光斑。不仅饱和吸收特性可以将透过光斑压缩 25% 以上，而且发现某些硫系相变材料具有典型的反饱和吸收性质，载流子吸收导致等效多光子吸收可能是其非

线性机制。利用近场光斑扫描观察到了透过 AgInSbTe 薄膜后，近场光斑具有有限幅效应，并且透过光斑的顶端被抑制和平滑，数值模拟证实这一过程来源于此类硫系相变材料的反饱和和吸收特性。利用 AgInSbTe 的这种非线性吸收特性和阈值相变特性，可以实现约为 1/10 波长分辨率的光刻。图 5 显示出在 AgInSbTe 薄膜上，非线性能量吸收斑和原始光斑计算结果的对比，能够缩小到原始光斑的 2/5 左右。

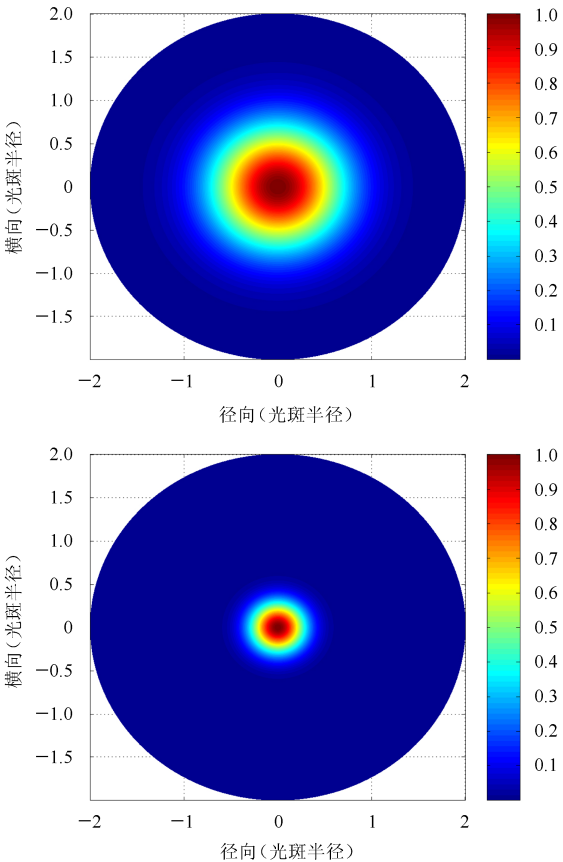


图 5 非线性吸收亚波长激光直写计算结果，上图为原始光斑，下图为有效能量吸收斑（引自：J. S. Wei, F. X. Gan, Dynamic readout of subdiffraction limited pit arrays with a silver superlens, Appl. Phys. Lett., 87, 2005, 211101）

相变材料在聚焦激光作用下能够发生快速结构转变，并且结构变化的界面厚度可以控制在原子尺度。这也意味着相比传统的有机大分子光刻胶材料，在相变材料上进行纳米刻蚀所获得的表面轮廓将更加清晰，非常适合于超分辨纳米光记录/光刻。相变除了指固、液、气三相间的转变，还包括不同晶相间的转变（如晶态非晶态转变）。某些材料发生相变具有明显阈值，通过控制诱导相变的临界条件可以

实现阈值相变。利用阈值相变获得超分辨效果的典型例子是热虹蚀掩模效应。

七、结束语

综上所述，激光的诞生和发展对于光学及其材料的研究，进入光子学时代具有重要的推动作用，同样也推动了光学玻璃走向光子学玻璃。光子学玻璃研究的两大重点仍然是性能和制作两方面的问题，前者围绕着光子与玻璃态物质相互作用及其所产生的新的物理现象和性质，后者围绕着新型玻璃制备和纳米制作技术，方向是纳米光子学的需求。

（干福熹，中国科学院上海光学精密机械研究所 201800；复旦大学信息科学与工程学院 200433；陈伟，中国科学院上海光学精密机械研究所 201800）

作者简介

干福熹，中科院院士，我国著名光学和材料学家。中国科学技术协会荣誉委员、硅酸盐学会名誉理事长、美国光学学会和国际光学工程学会资深会



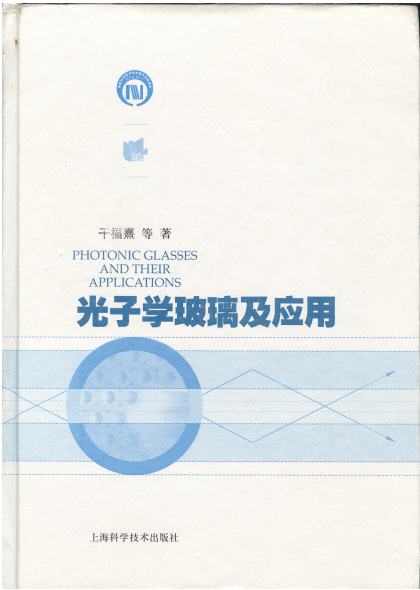
员。1952 年浙江大学毕业，1959 年获原苏联科学院副博士学位。曾任中科院上海光机所所长、中科院上海分院副院长、两届国务院学位委员会委员，以及“非晶态固体”、“光学材料”、“应用光学”等 6 个国际期刊编委或顾问。曾获国家自然科学三等奖、国家科学进步

二等奖、中科院科技进步一等奖、国家优秀科技图书特等奖等。1980 年当选中科院学部委员（院士），1993 年当选第三世界科学院院士，1997 年获何梁何利科学和技术进步奖，2001 年以他终身成就获国际玻璃界大奖——国际玻璃协会主席奖。在国内外重要学术期刊发表 500 余篇文章，出版十多本著作，主编十余本国际会议论文集。

· 新书推荐 ·

《光子学玻璃及应用》

中国科学院上海光学精密机械研究所和复旦大学信息科学与工程学院干福熹院士著《光子学玻璃及应用》一书，已经由上海科学技术出版社出版。该书以光子学关于光子的产生、探测和控制为经线，重点论述了光子学玻璃所涉及的各个主要研究领域，包括各类激光玻璃及应用（高功率激光体玻璃和玻璃光纤、激光放大器玻璃，有机-无机复合激光玻璃和玻璃光波导等），玻璃的各类非线性性质（非线性光谱性质、二阶及三阶非线性光学性质，飞秒激光实现玻璃中微结构调控等），玻璃薄膜和玻璃纤维在数据存储和通信、光学超分辨和光子晶体中的应用等。对于光子学玻璃的科学研究和工程发展极有意义，是在此领域耕耘的我国科技工作者迫切需要的。



璃本身的论述，还在于对玻璃的非线性光学和光谱等性质、飞秒激光实现玻璃中微结构调控等物理问题的阐述，体现出新材料是新技术基础和先导的特色。

该书的第二个特点，不仅较为全面地论述了干福熹院士和各位同仁、学生近年来的研究成果，还系统地总结了光学玻璃到光子学玻璃内在的发展规律和物理基础，综合平衡了在基础理论、材料基础、应用方向三个方面的相互关系。即给出了光子学领域所涉及的从材料到应用的各个方面，能够使读者方便地了解光子学研究领域的全貌，以及

各领域研究进展和面临的问题。以此出发，读者能够迅速地选择他们感兴趣的内容作为具有学术高度的研究出发点。

全书约 57 万字，共 389 页，另附彩图插页 6 页，由新华书店向全国发行。供从事光学、光电子学和光子学技术和材料研究、开发、生产的专业人员阅读，也可供大专院校有关专业的师生参考。