

SiO₂-GeO₂ 薄膜电场极化后倍频效率 与极化电压的超平方关系*

徐志凌 刘丽英 杨 鹏 侯占佳 徐 雷 王文澄

(复旦大学三束材料改性国家重点实验室, 物理系, 上海 200433)

(1999 年 1 月 25 日收到)

采用溶胶-凝胶方法制备了 SiO₂-GeO₂ 薄膜。通过对薄膜样品平板电极极化和电晕极化后二次谐波产生信号的研究, 发现样品中有效偶极子数目随平板电极极化电压的增加而逐渐增大。提出了有效偶极子释放模型, 解释了样品倍频效率与极化电压之间的超平方关系。

PACC: 4265K; 7865; 8120P

1 引言

玻璃材料由于具有中心对称性, 在宏观上表现不出二阶光学非线性。但 1981 年 Sasaki 等人^[1]首次报道了在 SiO₂-GeO₂ 玻璃光纤中观测到倍频现象。随后 Österberg 等人^[2]发现, 经过基频光和倍频光同时照射处理的 SiO₂-GeO₂ 玻璃光纤, 倍频效率可达 3%。Myers 等人^[3]报道了块状石英玻璃经极化处理后, 二阶非线性系数 $x^{(2)}$ 可达 1 pm/V。由于 SiO₂ 玻璃具有成本低、损耗小、制备工艺简单等优点, 因此他们的发现为 SiO₂ 材料在集成光学领域的应用展示了广阔的前景, 激起了研究人员的广泛兴趣^[4-8]。然而, 到目前为止, 对玻璃材料中二阶光学非线性的产生机理, 还没有一个统一的认识。即便是对于研究得十分广泛的块状石英玻璃材料, 其二阶非线性的产生究竟是基于偶极子取向[$x_d^{(2)}$]^[7]还是电场诱导三阶过程[$x^{(3)} E_{dc}$]^[8], 仍然存在着争议。同时, 对于极化电压与倍频效率之间的关系, 也有不同的报道。从文献结果看, 倍频效率 η 与极化电压 V_p 大致呈幂函数关系, $\eta \propto V_p^t$ 幂指数 t 可能为 3.6^[3], 3^[9], 2^[10], 1.98^[11], 还没有人给出统一的解释。

本文采用溶胶-凝胶(sol-gel)方法制备了 SiO₂-GeO₂ 薄膜。通过对薄膜样品极化后二次谐波产生(SHG)信号的研究, 提出了有效偶极子释放模型, 对倍频效率与极化电压的关系给出了解释。同时还为这一模型给出了实验证据。

* 国家自然科学基金(批准号: 19774018) 和国家攀登计划资助的课题。

2 实验

2.1 样品制备

实验所用样品采用 sol-gel 方法制备如下: 将正硅酸乙酯(TEOS)、正锗酸乙酯分别溶于适量乙醇, 搅拌 5 min, 然后将以上两组溶液混合, 搅拌 30 min, 再将 0.15 mol/L 盐酸缓慢滴入, 搅拌 2 h. 实验中溶液各组分的摩尔比为 TEOS: 正锗酸乙酯: $\text{H}_2\text{O} = 9:1:30$. 将混合溶液放置一段时间使其充分水解后, 即可用提拉法制备薄膜. 所用衬底为 pyrex 玻璃, 拉膜之前先进行超声清洗, 再用丙酮浸泡数小时, 最后用乙醇擦洗干净. 拉膜时, 提拉速度约为 1 cm/min. 膜拉出液面后擦掉一面, 保留另一面. 将样品在 110 °C 环境下真空干燥数小时, 使其充分固化, 最后在 350 °C 环境下烘 30 min, 去除有机残留杂质.

2.2 极化与测量装置

平板电极极化过程如下: 将样品置于两个不锈钢平板电极之间, 膜面与阳极接触, 在温度 $T_{\text{平板}}$ 为 250 °C 及一定的电压 $V_{\text{平板}}$ 下极化 30 min, 然后保持电压使样品缓慢冷却至室温, 最后撤去电压. 平板电极极化后的样品即可利用图 1 所示装置测量其 SHG 信号. 图 1 中光源为调 Q Nd: YAG 激光器, 工作波长为 1.06 μm, 脉宽约为 10 ns, 单脉冲能量约为 7 mJ, 重复频率为 10 Hz. 光路中格兰棱镜与 $\lambda/2$ 波片的作用是改变出射光束的偏振方向,

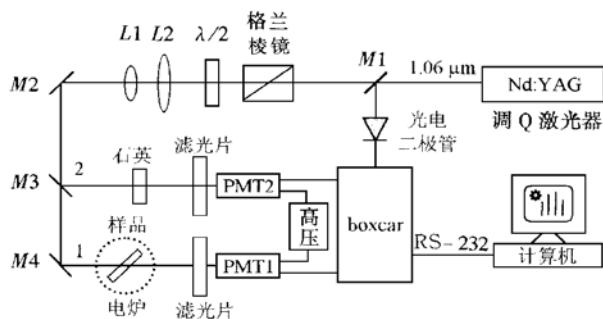


图 1 SHG 测量装置

透镜 L_1 与 L_2 用于准直. 为消除激光起伏带来的误差, 采用双光路测量, 其中第 2 路利用标准石英的 SHG 作为参考信号, 玻璃样品置于光路 1 中. 光路 1 与光路 2 的出射光经滤光片除去 1.06 μm 基频光, 倍频信号由光电倍增管 PMT1 与 PMT2 放大, 经 boxcar 平均后输入计算机处理. 测量时入射光与出射光均为 p 偏振光, 样品入射角为 45°.

除测量平板电极极化后样品的 SHG 外, 还实时测量了对样品进行电晕极化的过程. 测量时样品置于一带小孔的金属薄片上, 金属薄片作为阴极, 阳极为针状钨丝, 距样品膜面约 1 cm. 基频光先后通过样品及金属薄片上的小孔, 如图 2 所示. 样品与电极均置于一电炉之内, 可以随时控制极化温度.

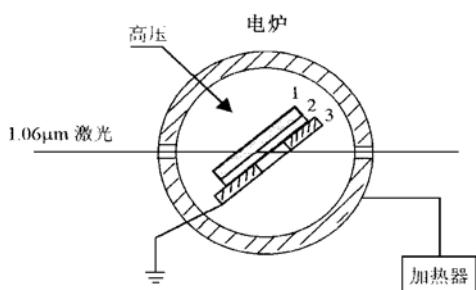


图2 电晕极化示意图 1为薄膜, 2为衬底, 3为电极
图2 电晕极化示意图 1为薄膜, 2为衬底, 3为电极

2.3 测量结果

对于经过某一电压平板电极极化后的样品, 实时测量了其升温退极化过程, 紧接着又测量了在相同电压 $V_{\text{电晕}} = 7 \text{ kV}$ 下降温电晕极化的实时过程。一个典型的结果示于图3。图3 平板电极极化条件为 $V_{\text{平板}}$ 为 5 kV, $T_{\text{平板}}$ 为 250 °C。将图3 平板电极极化后 SHG 信号的最大值记为 $I_{\text{平板}}$, 将降温电晕极化过程中 SHG 的最大值记为 $I_{\text{电晕}}$ 。还测量了未拉膜的 pyrex 玻璃样品经平板电极极化和电晕极化后的 SHG 信号, 均远小于拉膜的玻璃样品, 说明 SHG 信号主要来自 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 薄膜。

另外, 比较了不同电压平板电极极化后的测量结果 $I_{\text{平板}}$ 与 $I_{\text{电晕}}$, 信号强度取对数后所得值与极化电压 $V_{\text{平板}}$ 取对数后所得值的关系如图4 所示。注意, 所有电晕极化条件均为 $V_{\text{电晕}}$ 为 7 kV, $T_{\text{电晕}}$ 由 160 °C 降至约 60 °C, 唯一不同之处是样品经过不同 $V_{\text{平板}}$ 的极化处理。有趣的是, 未经平板电极极化处理的样品, 电晕极化后并不能观测到 SHG 信号。

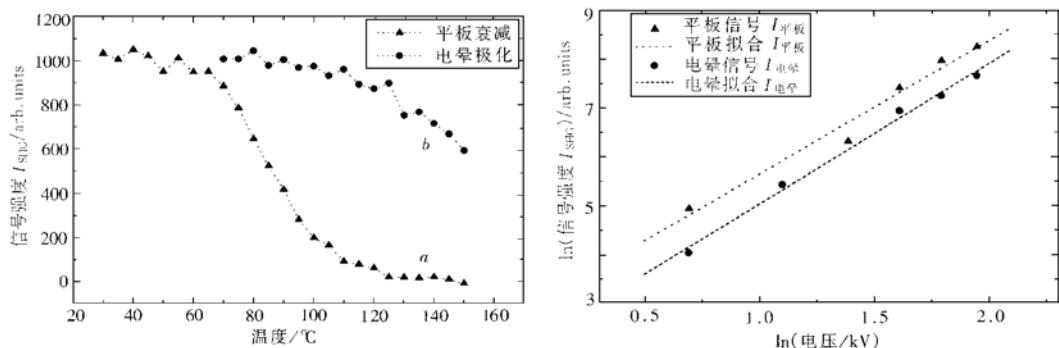


图3 实时测量结果 a 为平板极化样品的 SHG 衰减 ($V_{\text{平板}} = 5 \text{ kV}, T_{\text{平板}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$), b 为同一样品的电晕极化过程 ($V_{\text{电晕}} = 7 \text{ kV}$)

图4 SHG 信号随平板极化电压的增加

3 分析与讨论

为了解释前面的实验结果, 有必要先分析极化电压与 SHG 信号大小之间的关系。

对于极化玻璃薄膜的情况, 可以认为, 它具有 $C_{\infty v}$ 对称性。按照偶极子模型, 二阶非线性系数 $x^{(2)}$ 满足如下关系^[12]:

$$x_{zzz}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) = N f_2 \omega f_z^2 \beta <\cos^3 \theta>, \quad (1)$$

其中 N 为偶极子数, β 为偶极子的二阶非线性极化率, f 为局域场因子, θ 为偶极子取向与 z 方向(极化电场 E 方向)的夹角。在 $\mu E \ll kT$ 时, $<\cos^3 \theta> \propto E$ 。

对于入射光与出射光均为 p 偏振的情况^[13],

$$I_z(2\omega) \propto |x_{zzz}^{(2)}|^2 I_z^2(\omega). \quad (2)$$

如果不考虑偶极子数目的变化, 则样品的倍频效率与极化电压 V 应为平方关系, 但如前所述, 大量的实验结果明显偏离了这一关系。

我们认为, 样品中有效偶极子的数量并不是固定的。在未经极化处理的玻璃样品中, 并不存在对 $x^{(2)}$ 有贡献的有效偶极子。只有在强极化电场的作用下, 偶极子才能从其束缚态中被释放出来, 成为有效的偶极子, 参与对 $x^{(2)}$ 的贡献。由于偶极子所处的束缚态能量不同, 因此, 在不同的极化电场下被释放出来的偶极子数量不同。假设偶极子数量在束缚态中按 Boltzmann 分布,

$$n(E) \propto \exp(-\mu E/kT), \quad (3)$$

其中 $n(E)$ 为束缚能量为 μE 的偶极子密度, μ 为偶极矩, T 为温度。在某一电场 E_p 的极化下, 只有束缚能小于 μE_p 的偶极子才能被释放, 参与对 $x^{(2)}$ 的贡献。将(3)式从零到 E_p 积分, 即可算出有效偶极子数

$$N_{\text{eff}} \propto 1 - \exp(-\mu E_p/kT). \quad (4)$$

因此, 考虑到不同极化电压下的有效偶极子数量, SHG 信号应有如下关系:

$$I_z(2\omega) \propto |x_{zzz}^{(2)}|^2 \propto N_{\text{eff}}^2 E^2 \propto (1 - \exp(-\mu E_p/kT))^2 E^2. \quad (5)$$

在弱电场下, $\mu E \ll kT$, 则

$$I_z(2\omega) \propto (\mu E_p/kT)^2 E^2 \propto E^4 \propto V^4. \quad (6)$$

而在强电场下, $\mu E \gg kT$, 如果仍有 $\langle \cos^3 \theta \rangle \propto E$ 近似成立, 则

$$I_z(2\omega) \propto E^2 \propto V^2. \quad (7)$$

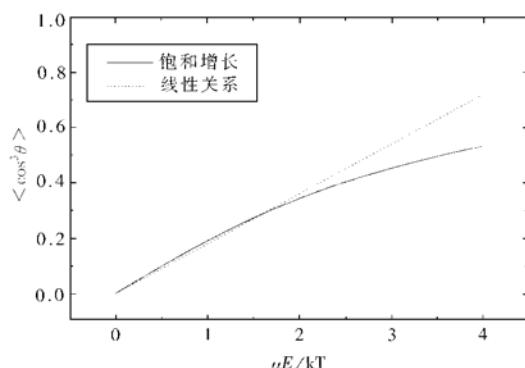
因此, 根据偶极子在材料中的束缚程度以及极化电压的相对大小, 材料的倍频效率与极化电压的关系在一定范围内近似地满足幂函数关系, $\eta \propto V_p^t$, t 可以从 2 变到 4。这一结论与文献中报道的 t 在 2–4 范围内分布的情况相符合。将倍频效率与极化电压这一关系称为超平方关系。

事实上, $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 与电场 E 的线性关系只是在一定范围内近似成立。设 $u = \mu E / kT$, 则^[15]

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = L_3(u) = (1 + 6/u^2) \coth u - 3/u(1 + 2/u^2). \quad (8)$$

其结果示于图 5。可以看到, 在 $0 \leq \mu E / kT \leq 2$ 范围内, $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 与电场 E 基本上呈线性关系, 当 E 继续增大时, $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 出现饱和的趋势。因此, 在强电场情况下, SHG 随极化电场的增长关系也出现饱和的趋势, 这在文献中已有报道^[10, 14]。

本文的实验结果进一步验证了前面提出的有效偶极子释放的理论模型。图 3 经过平板电极极化的样品, 一定数量的偶极子从束缚态中被释放出来, 并在极化电场的作用下, 形成一定的取向, 因此, 在宏观上表现出一定的二阶光学非线性, 具有较强的 SHG 信号 $I_{\text{平板}}$ 。在升温过程中, 由于热运动, 偶极子取向趋于混乱, 因此, SHG 信号逐渐减弱, 最后消失。这时如果加上电晕极化电场, 偶极子在热运动的同时, 会在电场的作用下发生一定程度的取向, 因此, SHG 信号明显出现。保持电晕极化电压不变, 随降温过程的进行, 偶极子热运动减弱, 在极化电场作用下的取向程度增加, 表现为 SHG 信号逐渐增强。当温度远

图5 $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 随极化电压的饱和增加

2.72与2.87, 均符合 $2 \leq t \leq 4$ 的情况. 注意到在相同的条件下电晕极化, SHG信号大小不同, 这说明样品中存在的有效偶极子数量不同, 这些有效偶极子是在不同电压平板电极极化下产生的.

小于玻璃化转变温度 T_g 时, 偶极子保留其取向并被冻结在玻璃网格中. 这时SHG信号的大小 $I_{\text{电晕}}$ 反映了样品中有有效偶极子的数量和取向程度, 应当指出, 在电晕极化过程中被冻结的偶极子仍然属于有效偶极子, 与前面提到的处于束缚态中的偶极子并不相同.

图4给出平板电极极化电压范围为2—7 kV时的 $\ln(I_{\text{平板}})$ 、 $\ln(I_{\text{电晕}})$ 与 $\ln(V)$ 的关系. 线性拟合的结果表明, $I_{\text{平板}}$ 与 $I_{\text{电晕}}$ 随平板电极极化电压的关系满足前面所述的幂函数关系, t 分别为

4 结 论

利用sol-gel方法制备了 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 薄膜, 测量了薄膜样品经平板电极极化及电晕极化后SHG的相对大小. 通过对实验结果的深入分析, 提出了极化电场下的有效偶极子释放模型. 认为在未经极化处理的玻璃材料中, 偶极子处于一系列束缚态中, 偶极子在束缚态中呈Boltzmann分布. 在极化电场作用下, 一部分偶极子获得足够的能量, 从束缚态中被释放出来, 称为有效偶极子, 参与对 $x^{(2)}$ 的贡献. 这一模型预测了SHG信号大小与极化电压的超平方关系, 与文献报道的结果相符合.

- [1] Y. Sasaki, Y. Ohmori, *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981), 466.
- [2] U. Österberg, W. Margulis, *Opt. Lett.*, **11**(1986), 516.
- [3] R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck, *Opt. Lett.*, **16**(1991), 1732.
- [4] A. Okada, K. Ishii, K. Mito et al., *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 531.
- [5] R. Kashyap, G. J. Veldhuis, D. C. Rogers et al., *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 1332.
- [6] L. J. Henry, A. D. DeVilbiss, T. E. Tsai, *J. Opt. Soc. Am.*, **B12**(1995), 2037.
- [7] A. Le Calvez, E. Freysz, A. Ducasse, *Opt. Lett.*, **22**(1997), 1547.
- [8] P. G. Kazansky, P. St. J. Russel, *Opt. Commun.*, **110**(1994), 611.
- [9] N. Mukherjee, et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **B11**(1994), 665.
- [10] J. Xu et al., *Opt. Material*, **8**(1997), 243.
- [11] H. Takebe et al., *Opt. Lett.*, **21**(1996), 468.
- [12] Ph. Pretre et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **B15**(1998), 359.
- [13] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [14] H. Nasu, *J. Opt. Soc. Am.*, **B12**(1995), 644.
- [15] K. D. Singer et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **B4**(1987), 968.

THE SUPER-QUADRATIC RELATION BETWEEN FREQUENCY DOUBLING EFFICIENCY AND POLING VOLTAGE IN $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ THIN FILMS*

XU ZHILING LIU LUYING YANG PENG HOU ZHAN-JIA XU LEI WANG WEN-CHENG

(State Key Laboratory for Materials Modification by laser, Ion and Electron Beams

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 25 January 1999)

ABSTRACT

Sol-gel method was used to prepare $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ films. By investigating the second-harmonic generation signal of the film after parallel plate poling and corona poling, it was found that the number of effective dipoles in the sample increased with the plate poling voltage. A model of the release of effective dipoles was proposed to explain the super-quadratic relation between the second-order nonlinearity and the poling voltage.

PACC: 4265K; 7865; 8120P

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774018) and by the National "Climbing" Program of China.