

硼酸铅玻璃的光学二次谐波产生^{*}

奚衍罡 侯占佳 刘丽英 徐 雷 王文澄

(复旦大学先进光子学材料与器件国家重点实验室, 光科学与工程系, 上海 200433)

(2001 年 10 月 4 日收到 2001 年 11 月 8 日收到修改稿)

对硼酸铅玻璃体材料样品进行热辅助的平板电极极化(简称热极化)后,通过观察其光学二次谐波(SHG)信号的强弱,得到了不同组分的样品的最佳极化温度,发现其最佳极化温度与玻璃化温度满足一定的关系;同时得到了不同组分的样品在各自的最佳极化温度条件下极化后的二次谐波信号强度与组分的关系;经过对一种组分的样品进行细致研究,发现样品的二次谐波信号强度随着极化电压的增大而增大,并满足幂函数关系.利用有效偶极子释放模型解释了样品的二次谐波信号强度与极化电压之间的超平方关系.

关键词: SHG, 玻璃, 极化

PACC: 4265K, 7865, 8120P

1. 引言

玻璃材料由于具有中心对称性,在宏观上表现不出光学二阶非线性.但 1981 年 Sasaki 等人^[1]报道了在 SiO₂-GeO₂ 玻璃光纤中观测到光学倍频现象.随后,Myers 等人^[2]报道了块状石英玻璃经过平板电极极化后,二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 可达 1pm/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,上述现象的发现为 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^[3-8].目前为止,多数研究组对石英玻璃材料中二阶非线性的产生机理已经有了一个比较统一的认识——耗尽层模型^[2].该模型认为,在热极化过程中,由于阳离子的移动使得玻璃的阳极表面附近在一个很薄的区域内积累了大量的阴离子,从而产生了一个很强的内建电场 E_{dc} , $\chi^{(2)} = \chi^{(3)} E_{dc}$, 所以玻璃样品能够具有光学二阶非线性,这一薄层就被称为耗尽层.但对于其他种类的玻璃材料中二阶非线性的产生机理还不是很清楚.同时,对于石英玻璃材料的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, $\eta \propto V_p^t$, 幂函数 t 一般在 2—4 之间.我们组曾对平板电极极化和电晕极化后 SiO₂-GeO₂ 薄膜样品的二次谐波产生进行了研究^[9],实验

所得到 t 的值为 2.72、2.87,在文献[9]中提出了有效偶极子释放模型,认为样品中的有效偶极子数目随平板电极极化电压的增加而逐渐增大,用该模型解释了 SiO₂ 玻璃样品的光学倍频效率与极化电压之间的超平方关系.

本文报道了我们组对硼酸铅玻璃的研究结果.发现在经过热极化处理后的样品中能够观察到光学二次谐波信号,同时对不同组分的硼酸铅玻璃进行了仔细的研究,得到了不同组分样品的最佳极化温度,发现了最佳极化温度与玻璃化温度之间的关系.对于不同组分的样品在各自的最佳极化温度条件下极化后的二次谐波信号的强度随样品中 PbO 含量的增大而减小;对于同一组分的样品,我们得到光学二次谐波信号强度 I 和极化电压 V_p 成幂函数关系, $I \propto V_p^t$, $t = 2.4$.我们采用有效偶极子释放模型^[9],对超平方关系做出了解释.

2. 实 验

2.1. 样品制备

样品是由美国 Coe college 所提供的采用熔融法制成的硼酸铅玻璃样品.制备过程如下:将 PbO 粉末和 H₃BO₃ 粉末按照一定的摩尔比在铂金坩埚中均匀混合后,置于加热炉中,在 1000℃ 左右的高温下加热 10min,取出,自然冷却至室温,即可得到透

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10074011)和国家攀登计划资助的课题.

明的块状 $J * \text{PbO/B}_2\text{O}_3$ 玻璃.在高温下发生的化学反应为

$$J * \text{PbO} + 2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow J * \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$
 J 是指 PbO 与 B_2O_3 的摩尔比.高温反应后冷却得到的玻璃,需要重新进行称量,以确定在制备过程中没有非正常损耗.制备好的样品,还需要用专门的仪器 (Perkin-Elmer Thermal Analysis) 测量玻璃化转变温度 T_g ,同时确定形成的玻璃中没有出现结晶.

由于我们需要对玻璃进行极化研究,所以,将制得的玻璃磨至约 1mm 厚,然后进行光学抛光,最后得到尺寸约为 $\phi 15\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的样品.

2.2. 极化与测量装置

平板电场极化过程如下:在一个温度可控的小炉中放置两个圆形不锈钢平板电极,这两个电极也

经过抛光,将样品放在两个电极之间,与两个电极物理接触.小炉用于加热升温,其升温过程由一个可控硅整流电源控制.在极化电压 V_p 一直存在的情况下,匀速升温到我们所要获得的温度 T_{PL} ,保持温度 T_{PL} 对样品极化 30min,最后撤去电压.极化后的样品即可利用图 1 所示装置测量其二次谐波信号.图 1 中光源为锁模 Nd:YAG 激光器,基频波长为 $1.06\mu\text{m}$,脉冲宽度为 40ps,单脉冲能量约为 1mJ,重复频率为 10Hz.光路中的格兰棱镜与 $\lambda/2$ 波片的作用是用来改变出射光束的偏振方向,透镜 L_1 与 L_2 用于准直.样品的 SHG 信号测量后,测量石英晶体的 SHG 信号作为参考信号.出射光经过滤光片 Filter 除去 $1.06\mu\text{m}$ 基频光,二次谐波信号由光电倍增管 PMT 接收放大,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.

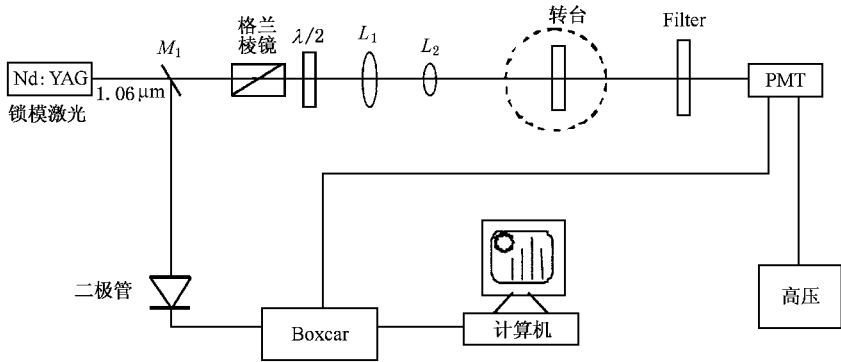


图 1 二次谐波信号测量装置示意图

2.3. 测量结果

我们对已有的每一组分的硼酸铅玻璃样品 $J * \text{PbO/B}_2\text{O}_3$ ($J = 0.43, 0.54, 0.74, 1.0$ 和 1.86) 都采用在同一极化电压,不同的极化温度条件下进行实验,找到了各种组分 (J 值不同) 的最佳极化温度 $T_p(J)$,当极化温度为 $T_p(J)$ 时,SHG 信号最大;当极化温度超过 $T_p(J)$ 而低于该样品的玻璃化温度 $T_g(J)$ 时,SHG 信号略有减小.以 $J = 0.43$ 组分为例所得到的实验结果如图 2 所示,该样品的厚度为 1mm,极化电压为 4kV.将所有组分对应的最佳极化温度 $T_p(J)$ 和该组分所对应的玻璃化温度 $T_g(J)$ 进行了比较,如表 1 所示.表 1 中 $T_g(J)$ 的数据取自 Coe college 实验数据,表中 $T_p(J)$ 的温度控制起伏为 $\pm 4^\circ\text{C}$.然后,将各个组分的样品在其最佳极化温度下,采用相同的极化电压对其进行了极化,比较极化后各样品的二次谐波信号强度,得到了图 3 所示的

二次谐波信号强度与组分的关系.我们选取图 3 中二次谐波信号强度最大的 $J = 0.43$ 组分的样品对其进行二次谐波信号强度与极化电压关系的研究,得到了如图 4 所示的结果,其 Y 轴是样品和石英晶体的二次谐波信号相比后的自然对数值.由于电子噪声及光源起伏引进的误差,图 2,3,4 的实验结果所对应的最大测量误差为 7.5%.

表 1 组分与最佳极化温度 T_p , 玻转温度 T_g 的关系					
组分 J	0.43	0.54	0.74	1.00	1.86
$T_p/^\circ\text{C}$	400	390	370	340	270
$T_g/^\circ\text{C}$	454	438	419	386	324

3. 分析与讨论

为了解释以上的实验结果,我们采用了已提出的有效偶极子释放模型^[9].对于极化过的玻璃样品,

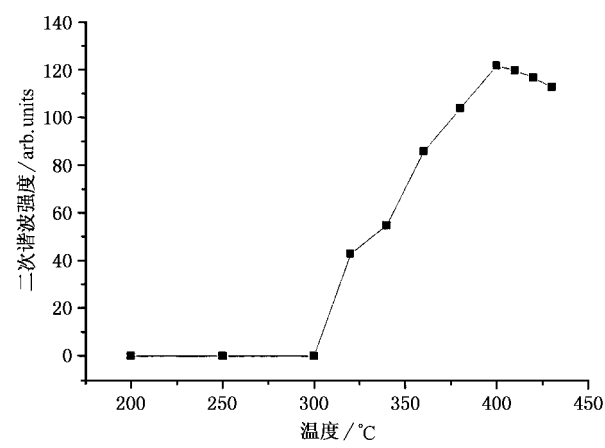


图2 $J = 0.43$ 时二次谐波强度与极化温度的关系

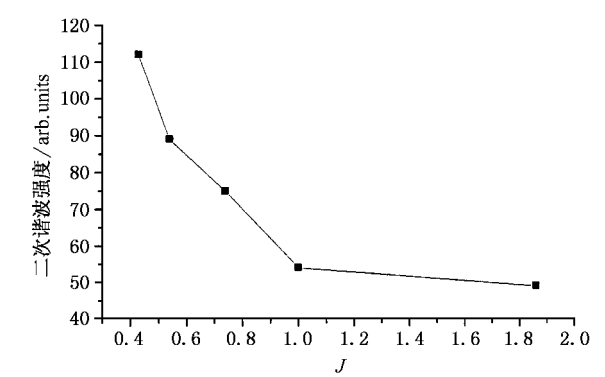


图3 二次谐波强度与组分的关系

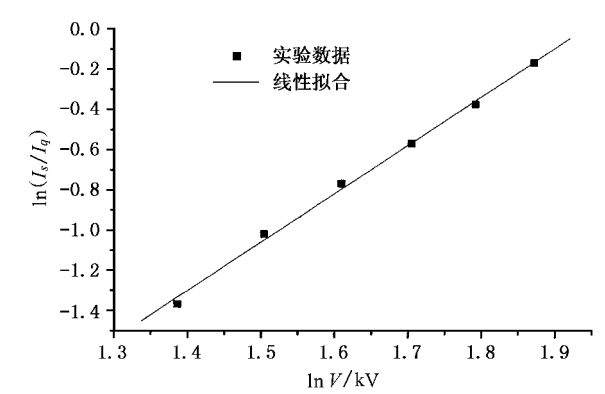


图4 SHG 信号随平板极化电压的增加 (其中 I_s 是样品的二次谐波强度, I_q 是石英晶体的二次谐波强度)

它具有 $C_{\infty V}$ 对称性. 按照通常的偶极子模型, 二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 满足如下关系式^[10]:

$$\chi_{zz}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = N f_{2\omega} f_{\omega}^2 \beta \cos^3 \theta, \quad (2)$$

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, 当 $\mu E \leq kT$ 时, $\cos^3 \theta \propto E$, 因此 $\chi^{(2)} \propto E$.

如果认为偶极子数目 N 不变, 对于入射光与出射光均为 p 偏振的情况^[11], 二次谐波信号强度

$$I_z(2\omega) \propto |\chi_{zz}^{(2)}|^2 I_z^2(\omega). \quad (3)$$

当 $I_z(\omega)$ 一定时, 倍频效率 $\eta = I_z(2\omega)/I_z(\omega) \propto |\chi_{zz}^{(2)}|^2$. 可以看出样品的倍频效率 η 与极化电压 V 为平方关系, 但是, 大量的实验表明 η 与 V 之间并不满足平方关系. 文献报道 SiO_2 玻璃的倍频效率与极化电压的关系在一定范围内满足幂函数关系, $\eta \propto V_p^t$, $t = 3.6^{[3]}, 2.72^{[9]}, 2.87^{[9]}, 3^{[12]}, 2^{[13]}, 1.98^{[14]}$. 以上推导是假定偶极子的数目不变, 而有效偶极子释放模型^[9]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 $\chi^{(2)}$ 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, 成为有效偶极子, 参与对 $\chi^{(2)}$ 的贡献. 另外, 该模型假定偶极子数目在束缚态中按 Boltzman 分布, 不同的电场强度使不同数目的偶极子得到释放, 参与对 $\chi^{(2)}$ 的贡献. 在此假定的基础上, 可以推导出

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

N_{eff} 为有效偶极子数. 在弱电场下 $\mu E \ll kT$, $N_{\text{eff}} \propto \mu E/kT$, $I_z(2\omega) \propto E^4 \propto V^4$; 而在强电场下, $\mu E \geq kT$, N_{eff} 不随电场强度 E 改变, $I_z(2\omega) \propto E^2 \propto V^2$. 这里需要说明的是在没有极化的样品中仍然存在偶极子, 但是由于偶极子的取向在各个方向的概率相同, 所以, 在结构上是中心对称的, 观察不到二阶非线性. 而当热极化时, 在温度和外电场共同作用下, 偶极子的取向在外电场方向的概率增加, 一部分偶极子的取向会朝着外电场的方向改变, 整体上的中心对称结构被破坏, 形成了极化层. 这些取向改变的偶极子称为有效偶极子.

由图2可以看出, 只有温度超过一定值之后, 经过极化后的样品($J = 0.43$)才能观测到光学倍频效应, 而当温度达到 $T_p = 400^\circ\text{C}$ 时, 倍频信号强度达到最大, 再继续升温, 倍频效应并没有明显增强, 反而有所减弱, 所以 400°C 即为该组分样品的最佳极化温度.

在表1中可以看到 $T_p(J)$ 随 $T_g(J)$ 单调改变, 由于在所列的组分中 $T_g(J)$ 随 J 的增大而减小, 所以 $T_p(J)$ 也随 J 的增大而减小, 并且 $T_g - T_p \cong 50^\circ\text{C}$, 这恰恰是说明当玻璃材料加热到玻璃化温度

附近时,其内部网格结构开始松动,由于热效应以及外电场的作用,体内的偶极子取向发生改变,破坏了中心对称结构,形成了所谓的极化层,从而产生了二阶非线性.之所以 $T_p(J)$ 与 $T_g(J)$ 有如图 3 的关系,可以这样解释为当极化温度太低时,体内的偶极子的动能比较小,即使有外电场的作用,也难以克服玻璃网格的束缚,所以在这种情况下,偶极子难以改变其取向,因此形成的极化比较弱,非线性效应也就不明显.当极化温度太高时,一方面由于玻璃网格松动程度增大,对偶极子的束缚明显减弱,而热效应的增强使得偶极子动能增加,这样会削弱外电场的取向作用,从而偶极子取向程度降低.样品的非线性效应不但没有增强,反而会减弱;另一方面,当极化温度高于样品的玻璃化温度时,样品材料会变软,其内部存在的阳离子(如 Na^+ 等碱金属离子)所受的束缚减少,样品导电性明显增强,只有在极化电压比较低的情况下才能顺利极化,而强电场下的极化过程无法进行.因此图 2 中曲线在该组分的玻璃化温度 $T_g = 454^\circ\text{C}$ 附近截止.

在图 3 中可以看到二次谐波信号强度随组分 J 的减小单调的增大.由表 1 可知,随组分 J 减小,样品的玻璃化温度 T_g 增大,其所对应的 T_p 也逐渐增大, T_p 的增大将为偶极子提供更大的能量去克服玻璃网格的阻力,因此能够获得更大的二阶非线性.图 4 中我们的实验结果为 $I_s/I_q \propto V_p^{-1}$, $t = 2.4$,正是在 2—4 范围之内.

4. 结 论

综上所述,我们通过对极化的硼酸铅玻璃样品的光学二次谐波产生的研究,找到了不同组分的硼酸铅玻璃样品的最佳极化温度,给出了样品的最佳极化温度与玻璃化温度的关系, $T_g - T_p \cong 50^\circ\text{C}$;得到了不同组分的样品在其各自的最佳极化温度和相同的极化电压情况下二次谐波信号强弱与组分的关系;同时我们得到的二次谐波信号强度与极化电压的超平方关系,再次验证了已提出的有效偶极子释放模型.

[1] Sasaki Y and Ohmori Y 1981 *Appl. Phys. Lett.* **39** 466
 [2] Myers R A, Mukherjee N and Brueck S R J 1991 *Opt. Lett.* **16** 1732
 [3] Okada A, Ishii K, Mito K and Sasaki K 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 531
 [4] Liu X M *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 538 [in Chinese] 刘雪明等 2000 物理学报 **49** 538]
 [5] Henry L J, DeVilbiss A D and Tsai T E 1995 *J. Opt. Soc. Am. B* **12** 2037
 [6] Calvez A Le, Freysz E and Ducasse A 1997 *Opt. Lett.* **22** 1547
 [7] Kazansky P G, Russel P St J 1994 *Opt. Comm.* **110** 611
 [8] Bai Y X *et al* 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1564 [in Chinese] 白迎新

等 1994 物理学报 **43** 1564]
 [9] Xu Z L *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2076 [in Chinese] 徐志凌等 1999 物理学报 **48** 2076]
 [10] Pretre Ph *et al* 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 359
 [11] Shen Y R 1984 *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York)
 [12] Mukherjee N *et al* 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 665
 [13] Xu J *et al* 1997 *Opt. Material* **8** 243
 [14] Takebe H *et al* 1996 *Opt. Lett.* **21** 468

Second-harmonic generation in bulk $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ glass^{*}

Xi Yan-Gang Hou Zhan-Jia Liu Li-Ying Xu Lei Wang Wen-Cheng

(*State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials and Devices ,Department of Optical Science and Engineering ,
Fudan University , Shanghai 200433 ,China*)

(Received 4 October 2001 ; revised manuscript received 8 November 2001)

Abstract

By investigating the Second-Harmonic Generation (SHG) of the bulk $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ glass sample with different compositions after thermopoling , it was found that there was an optimal poling temperature for each sample with different composition and there was a relation between optimal temperature and glass transition temperature . At their own optimal temperatures , samples had different frequency doubling efficiencies . We also found that the frequency doubling efficiency increased with the increase in poling voltage . We used a model of the release of effective dipoles which had been proposed to explain the super-quadratic relation between the second-order nonlinearity and the poling voltage of the bulk $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ glass .

Keywords : SHG , glass , poling

PACC : 4265K , 7865 , 8120P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074011) and by the National " Climbing " Program of China .