

束缚电荷对玻璃材料二阶光学非线性的影响*

徐志凌 杨 鹏 刘丽英 侯占佳 徐 雷 王文澄

(三束材料改性国家重点实验室, 复旦大学物理系, 上海 200433)

(1999 年 12 月 10 日收到)

对电场极化后薄膜材料与体材料二阶光学非线性的比较研究表明,二者具有相同的极化和弛豫特性. 分析了束缚电荷的形成及其对二阶光学非线性的影响, 定性地从理论上指出, 由束缚电荷产生的电场对薄膜及体材料的极化和弛豫过程起了决定作用.

关键词: 二阶非线性, 玻璃, 极化, 束缚电荷

PACC: 4265K; 7865; 8120P

1 引 言

研究表明^[1-4], 经过适当的极化处理, 本来具有中心对称结构的玻璃材料, 在宏观上会表现出二阶光学非线性. 由于玻璃材料特别是 SiO_2 系列玻璃具有成本低、损耗小、制备工艺简单等优点, 因此, 这一发现为玻璃材料在集成光学领域的应用展示了广阔的前景. 特别地, 薄膜波导这一结构, 将是玻璃材料未来应用的一种重要形式, 因此, 深入研究影响薄膜材料二阶光学非线性的各种因素, 具有十分重要的理论和实际意义.

对于薄膜波导结构, 薄膜与衬底之间的界面在极化过程中会积聚大量的束缚电荷, 这些束缚电荷对薄膜的二阶光学非线性有重要影响^[5-7]. 但是, 束缚电荷是怎样影响薄膜二阶光学非线性的, 二阶非线性的产生究竟是基于偶极子取向 $[\chi_d^{(2)}]$ ^[8]还是电场诱导克尔效应 $[\chi^{(3)}E_{dc}]$ ^[9], 以及薄膜材料的二阶非线性与体材料的二阶非线性是否一致, 依然没有定论.

在本文中, 我们报道了对 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 薄膜波导结构(衬底为 Pyrex 玻璃)与未拉膜的 Pyrex 玻璃的光学二次谐波产生(SHG)的比较研究, 分析了束缚电荷对薄膜及衬底材料二阶光学非线性的影响.

2 实 验

2.1 样品制备

对于薄膜 + 衬底结构的样品, 采用 sol-gel 方法

制备如下: 将正硅酸乙酯(TEOS)、正锆酸乙酯分别溶于适量乙醇, 混合搅拌后, 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物质的量的比为 TEOS: 正锆酸乙酯: H_2O = 5:1:24. 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, 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. 这样制得的样品, 我们记为 A. 作为对比, 还准备了一块未拉膜的 Pyrex 玻璃, 记为 B.

对于样品 A 和 B, 我们均首先分别对其进行平板电极极化处理, 即将样品置于两平行不锈钢电极之间(对于样品 A, 膜面与阳极接触), 在温度 $T_{\text{plate}} = 250^\circ\text{C}$, 电压 $V_{\text{plate}} = 5 \text{ kV}$ 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. 实验发现, 这样处理过的样品, 在后面进行的电晕极化实时测量中, 具有较大的 SHG 信号^[10].

2.2 测量与结果

样品的 SHG 测量采用双光路装置, 详见文献 [10].

对于经过平板电极极化的样品 A, 我们实时测量了以下几个过程中 SHG 信号的变化, 结果示于图 1 中. 首先, 我们测量了样品的升温退极化过程. 可以看到, 刚极化后的样品, 有较大的 SHG 信号, 随着温度升高, SHG 信号逐渐减小, 当温度升至 200°C 以

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

上时, SHG 信号完全消失(曲线 *a*)。此后, 让样品自然冷却至 30℃ 以下, 然后开始测量电晕极化的实时过程。电晕极化电压 $V_{\text{corona}} = 9 \text{ kV}$, 温度由 30℃ 开始以约 $0.1^\circ\text{C}/\text{s}$ 的速率上升。可以看到, 随着温度升高, SHG 信号逐渐增大, 在 80℃—100℃ 附近达到最大值, 当温度继续升高时, SHG 信号逐渐减小(曲线 *b*)。最后, 当温度升至 200℃ 以上时, 停止对样品加热, 使其自然冷却至室温, 实时测量了电晕极化下的降温过程(曲线 *c*)。作为比较, 我们对样品 B 也进行了相同的测量, 结果示于图 2。可以看到, 除了相应的信号大小不同之外, 样品 A 与 B 在几个实时过程中 SHG 信号的变化规律完全一致。而信号大小不同(相应的曲线 *b* 的最大值之比为 $A:B \approx 5:2$)说明样品 A 的 SHG 信号大部分来自薄膜的贡献。

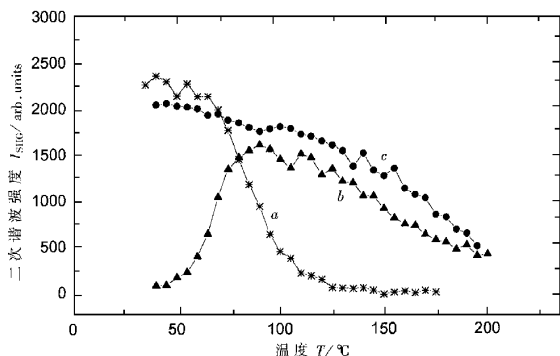


图 1 $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ 薄膜二次谐波信号的实时观测 曲线 *a* 为平板极化样品 A 的升温退极化过程; 曲线 *b* 为样品 A 电晕极化的升温过程; 曲线 *c* 为样品 A 电晕极化的降温过程

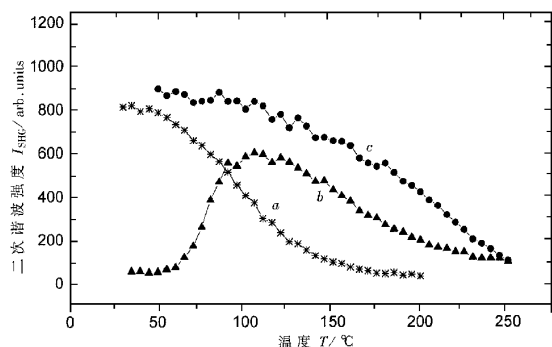


图 2 Pyrex 玻璃二次谐波信号的实时观测 曲线 *a* 为平板极化样品 B 的升温退极化过程; 曲线 *b* 为样品 B 电晕极化的升温过程; 曲线 *c* 为样品 B 电晕极化的降温过程

3 分析与讨论

如前面实验结果所示, 样品 A 与样品 B 的 SHG

信号随温度的变化表现出相同的规律性。我们认为, 这表明引起薄膜和体材料的 SHG 的物理机理是一样的。对于薄膜样品而言, 在极化过程中, 薄膜与衬底的界面附近会贮存大量的束缚电荷, 而对于体材料而言, 在极化过程中, 与石英玻璃相似, 在阳极附近表面会形成一个正电荷耗尽层^[3,9], 为便于讨论, 我们姑且将这一区域内的净电荷也称为束缚电荷。在束缚电荷存在的附近区域内, 电场强度很大, 因此, 在这一区域会产生较强的二阶光学非线性。当然, 强电场对二阶光学非线性的贡献究竟是由于迫使偶极子取向还是由于电场诱导克尔效应, 仍然难以区别开来。

实验研究表明^[10], 电场极化后的 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 薄膜样品倍频效率与极化电压呈超平方关系, 利用偶极子模型可以从理论上解释这一关系。因此, 偶极子模型是一个比较合理的模型。我们认为, 在极化过程中, 偶极子处于电场作用与热运动的动态平衡之中, 据此, 可以对本文报道的实验结果给出定性的理论解释。

一般说来, SiO_2 类的玻璃材料, 其内部存在可以移动的正离子如 H^+ , Na^+ 等^[3]。我们假定, 这些离子存在于一定的束缚态中, 按 Boltzmann 分布。在某一温度 T 下, 能够移动的正离子密度为

$$n(T) \propto \exp(-U/k_B T), \quad (1)$$

其中 U 为活化能, k 为 Boltzmann 常量。电晕极化过程中, 在玻璃上表面(阳极表面)沉积的电荷密度为 σ , 在平衡状态时, 玻璃内部的净电荷量应与之相等, 如图 3 所示。由于内部净电荷的来源是正离子离开后留下的负电荷中心, 因此, 对于体材料而言,

$$\sigma = n(T) \cdot L_{\text{eff}}, \quad (2)$$

其中 L_{eff} 为玻璃内部束缚电荷层厚度。对于薄膜样品而言,

$$\sigma = n_{\text{film}}(T) \cdot L_{\text{film}} + n_{\text{bulk}}(T) \cdot L_{\text{bulk}}, \quad (3)$$

其中 n_{film} , n_{bulk} 分别表示薄膜及衬底中可移动的正离子密度; L_{film} , L_{bulk} 分别表示薄膜与衬底中束缚电荷层厚度。以下为了便于讨论, 仅考虑体材料的情况。

设加在玻璃上的极化电压为 V_{eff} , 则电荷层内部的平均电场强度为

$$E(T) = V_{\text{eff}}/L_{\text{eff}} \\ = (V_{\text{eff}}/\sigma) \cdot n(T) \propto \exp(-U/k_B T) \quad (4)$$

按照偶极子模型, 在电场 $E(T)$ 的作用下, 偶极子会发生取向, 使玻璃材料表现出二阶光学非线性。二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 满足关系^[11]

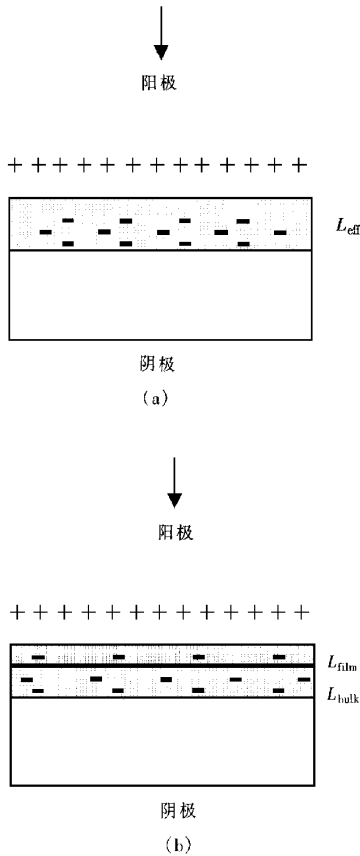


图 3 电晕极化样品的电荷分布示意图

$$\chi_{zzz}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = N f_{2\omega} f_{\omega}^2 \beta \langle \cos^3 \theta \rangle, \tag{5}$$

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 $\mu E \ll k_B T$ 时,

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \mu E / 5 k_B T. \tag{6}$$

对于入射光与出射光均为 p 偏振的情况^[12],

$$I(2\omega) \propto |\chi_{zzz}^{(2)}|^2 I^2(\omega). \tag{7}$$

将(4)–(6)式代入(7)式,则有

$$I(2\omega) \propto (E(T)/T)^2 \propto (\exp(-U/k_B T)/T)^2. \tag{8}$$

$I(2\omega)$ 与温度 T 的关系示于图 4. 将其与前面的实验结果相比较, 则不难发现, 用偶极子模型可以定性地解释我们的实验结果.

在升温退极化的过程中, 偶极子的取向会因为热运动动能增加而趋于混乱, 束缚电荷也有可能因为热运动而弛豫掉, 引起局域电场减弱, 因此, SHG 信号会随温度升高而减小.

在电晕极化的升温过程中, 当温度较低时, 玻璃

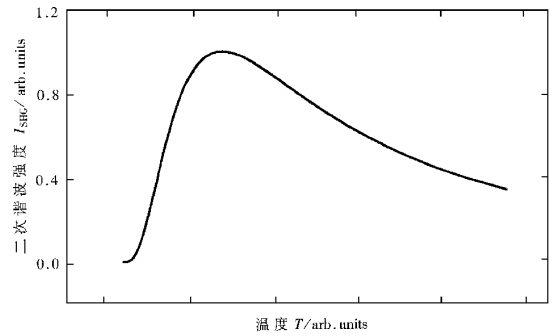


图 4 样品二次谐波强度 I 随温度变化的理论关系

中可以移动的正离子数量较少, 因此与表面沉积电荷相平衡的内部有效电荷层厚度较大, 电场强度较小. 随着温度升高, 玻璃中可以移动的正离子数量增加, 内部有效电荷层变薄, 电场强度增大, 引起 SHG 信号增加, 直至一个极大值. 随着温度继续升高, 偶极子的热运动加剧, 引起了 SHG 信号的减弱.

保持电晕极化电压, 在温度降低的过程中, 玻璃内部的电场强度保持不变, 随着偶极子热运动的减弱, 其取向趋于有序, 因此, SHG 信号会逐渐增加.

如图 3 所示, 玻璃体材料与薄膜波导结构极化的物理机理是一样的, 只是由于薄膜与衬底材料的介电性能有差异, 在考虑电荷分布时情况更复杂一些. 另外, 可以通过选择结构和组分不同的薄膜材料, 使其中含有更多的偶极子, 这样, 在相同的极化电场的作用下, 可以得到更大的二阶光学非线性.

4 结 论

通过前面的分析, 我们认为, 薄膜波导与玻璃体材料在电场极化下二阶光学非线性的产生是由于相同的物理机理. 偶极子模型是一个合理的模型, 能够解释 SHG 信号的产生和变化规律. 玻璃材料内部束缚电荷的分布及内电场的建立, 是影响二阶光学非线性的的重要因素.

- [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] H. Nasu , H. Okamoto *et al.* , *J. Opt. Soc. Am.* , **B12**(1995) , 644.
- [5] A. Okada , K. Ishii *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **60**(1992) , 2853.
- [6] S. Horinouchi , H. Imai *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **68**(1996) , 3552.
- [7] O. Sugihara , M. Nakanishi *et al.* , *J. Opt. Soc. Am.* , **B15** (1998) , 421.
- [8] A. Le Calvez , E. Freysz , A. Ducasse , *Opt. Lett.* , **22**(1997) , 1547.
- [9] P. G. Kazansky , P. St. J. Russel , *Opt. Commun.* , **110** (1994) , 611.
- [10] Z. L. Xu , L. Y. Liu , P. Yang , *Acta Physica Sinica* , **48**(1999) , 2076 [in Chinese] 徐志凌、刘丽英、杨 鹏等 , *物理学报* , **48** (1999) 2076] .
- [11] Ph. Pretre , L. M. Wu , A. Knoesen , *J. Opt. Soc. Am.* , **B15** (1998) , 359.
- [12] Y. R. Shen , *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley , New York , 1984) .

INFLUENCE OF BOUND CHARGE ON THE SECOND-ORDER OPTICAL NONLINEARITY OF GLASS*

XU ZHI-LING YANG PENG LIU LI-YING 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 , China*)

(Received 10 December 1999)

ABSTRACT

By comparing the second-order optical nonlinearity of electrically poled glass film and bulk glass samples , it was shown that both of them have similar poling and decay behavior. After analyzing the formation of bound charge and its influence on the second-order nonlinearity of glass , a qualitative model was proposed , indicating that the electric field induced by the bound charge plays an important role on the poling and decay of both film and bulk glass.

Keywords : second-order nonlinearity , glass , poling , bound charge

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.