

熔融石英的电晕极化及其二次谐波产生

徐建东 刘树田 杨 昆 杨 淼 李淳飞

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

提要 研究了熔融石英的电晕极化过程, 从极化熔融石英结构对称性的角度分析了其二阶非线性极化率及其二次谐波产生特性。

关键词 熔融石英, 电晕极化, 二次谐波, 二阶非线性系数

1 引言

石英晶体是较早得到研究的非线性光学介质^[1]。石英晶体以其良好的光学性质在光学起偏器、压电器件、相位推迟器等方面得到了应用。而熔融石英由于具有空间反演对称性, 因此一般没有二阶非线性光学效应。1986年 Osterberg 等人在熔融石英光纤中发现了倍频现象^[2], 此后 Stolen 等人和 Anderson 等人利用不同的理论模型对此进行了初步阐释^[3,4]。为进一步研究材料本身的性质, 1992年美国新墨西哥大学的 Myres 等人利用升温加静电场的方法对熔石英玻璃片进行极化处理, 获得了出人意料的结果^[5]。他们在极化熔石英片的近表面区观测到永久二阶非线性, 且二阶非线性系数比光纤实验所得到的数值高出3~4个数量级 ($\chi^{(2)} \sim 1 \text{ pm/V}$), 已接近 LiNbO_3 的数值。但 Myres 等人对极化石英所产生的二阶非线性没有明确的解释, 且二次谐波实验的具体结果与理论预言有较大偏差, 这说明极化石英非线性的形成机理还有待进一步研究。中国科学院上海光机所白迎新等人采用 Myres 的方法进行了实验^[6], 并对实验结果进行了定性讨论。东南大学孙小菡等人利用电镜方法对石英光纤在极化前后的微观结构变化进行了研究^[7], 分析了二次谐波产生的机理。

本文研究了熔融石英的电晕极化过程, 较全面地讨论了熔融石英的极化条件对极化效果的影响, 并从极化熔融石英结构对称性的角度分析了极化熔融石英的非线性极化率及其二次谐波产生(SHG)特性, 实验结果与理论分析一致。

2 实验

2.1 熔融石英的电晕极化

本文采用升温电晕放电的方法对熔石英片样品进行极化处理。熔石英片厚1.4 mm, 直径30 mm(上海玻璃厂出品)。电晕极化装置如图1所示。通过电炉加热铜板使熔石英片升温至250~330 °C, 控温装置将待极化的样品温度维持在实验值位置, 精度为 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; 电极针加直流电压2~8 kV; 微安表用于监测电晕放电电流, 实验中控制在 $\leq 2 \text{ } \mu\text{A}$, 对样品石英片进行极化。极

化一定时间后,在维持电晕放电的情况下,使样品的温度缓慢降低(降温速度 $< 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$),至室温后撤除电场,样品即可进行有关测试。

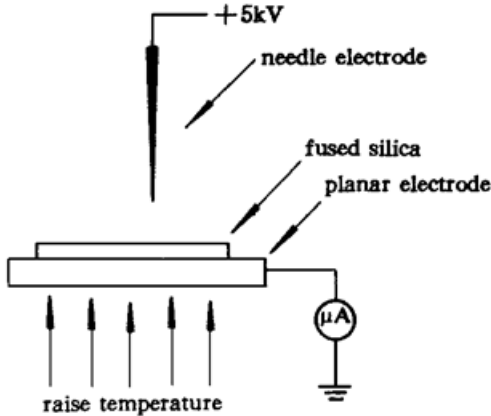


Fig. 1 Needle-electrode poling configuration for fused silica flats

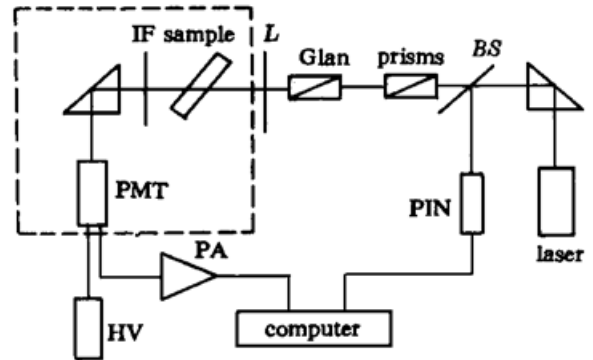


Fig. 2 Experimental setup for SHG

2.2 SHG 实验

实验装置简图如图2所示,图中入射基频光为 YAG 激光器输出的 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 激光,脉宽 8 ns ;半波片用于调整入射光的偏振方向,经透镜 L 聚焦后入射到样品上,其中一对格兰棱镜用来改变入射光强;样品置于可以调节入射角的转台上;基波成分采用干涉滤光片 IF 排除;信号光即 SHG 信号由单色仪、光电倍增管(虚线部分)探测,经前置放大器和 A/D 转换后,采集到的数据由计算机处理,计算后得到样品片相应的非线性系数分量。

实验测试是以标准的 Z 切石英晶片为参考,在基频光垂直入射时其二阶非线性系数 $d_{ij} = 1.10 \times 10^{-9}\text{ esu}$ (荷兰 AKZO 公司)。利用文献[8]讨论极化聚合物 SHG 的相关公式,即可得到极化石英的二阶非线性系数。利用上述装置实验测量极化熔融石英的非线性光学系数的值为 $\chi^{(2)} \sim 0.8\text{ pm/V}$ 。极化石英 SHG 过程的倍频效率近似为 2×10^{-6} 。

3 结果与分析

3.1 极化条件的确定

极化温度、极化时间和极化电压是决定极化效果的主要参数。对于晶体石英,其相转变温度为 $573\text{ }^{\circ}\text{C}$ (α 相 $\rightarrow\beta$ 相),而熔融石英则无此特征。实验结果表明熔融石英的极化表现出与聚合物相似的特点,即具有类似玻璃化转变温度 T_g 的特殊温区。对于聚合物,极化温度选择在相应的 T_g 处。对于熔融石英的极化研究表明,极化温度在低于 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,极化后没有观测到 SHG;极化温度选择在 $250\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,则可以观测到 SHG。由于熔融石英的熔点高达 $1443\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此在上述的温度范围极化是合适的。

在极化温度、极化电压一定的条件下,极化时间越长,则在熔融石英片内产生的极化区域越深。具体极化时间多长便能产生可观测的非线性,则可以通过实时 SHG 测试决定,即在极化开始时,就使基波激光通过极化区,并实时监测 SHG 信号,可以探测到 SHG 信号时,表明已形成熔融石英的极化层,这段时间即为最短极化时间,记为 t_m 。实验表明一般的极化石英需要 $t_m \geq 15\text{ min}$ 。我们分别采用 20 min 和 40 min 的极化时间得到两块样品,用来进行 SHG 观测。

当极化温度和极化时间一定时,在不会击穿样品的前提下,极化电压越大,则产生的 SHG 越强。由于电晕极化可以提供更高的极化电场,且可以实现极化过程的实时监测,因此本文采

用这种方式对熔石英进行了极化处理。极化电场与 SHG 的关系与熔石英内部取向基团沿外电场方向的取向程度及极化深度相关。本文的实验表明, SHG 信号强度随极化电压增加而增加, 这与 Myers 等人的测试结果是一致的^[5]。通过实验确定极化电压为~ 5 kV。关于电晕极化过程中施加在样品上的具体电压的分析将另文报道。

3.2 极化石英的对称性

石英晶体具有32点群对称性, 最大非线性系数分量为 d_{11} , 而熔融石英在极化前处于各向同性的非晶态, 其二阶非线性系数等于0。经极化处理后, 具有6 mm 点群对称性, 这种对称性使极化石英的非线性极化率张量的分量不再为0, 且有5个独立元存在, 其中

$$d_{31} = d_{32} = d_{15} = d_{24} \quad d_{33} = 3d_{31}$$

其张量形式为:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{且 } d_{33} = 3d_{31}$$

3.3 二次谐波的性质

在入射光场 $\mathbf{E}(E_1, E_2, E_3)$ 的作用下, 介质产生的 SHG 信号与非线性极化强度 P_i 相关。 P_i 可用矩阵形式表示为:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_3E_1 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix}$$

而对于石英晶体(α 相), $P^{(2)}$ 为:

$$\begin{cases} P_x^{2\omega} = d_{11} [(E_x^\omega)^2 - (E_y^\omega)^2] + 2d_{14}E_y^\omega E_z^\omega \\ P_y^{2\omega} = -d_{14}E_x^\omega E_z^\omega - 2d_{11}E_x^\omega E_y^\omega \\ P_z^{2\omega} = 0 \end{cases}$$

而对于极化熔石英, 则有

$$\begin{cases} P_x^{2\omega} = 2d_{31}E_x^\omega E_z^\omega \\ P_y^{2\omega} = 2d_{31}E_y^\omega E_z^\omega \\ P_z^{2\omega} = d_{31} [(E_x^\omega)^2 + (E_y^\omega)^2] + d_{33}(E_z^\omega)^2 \end{cases}$$

对于 S 偏振入射的基频光(S-P 方式), 有

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ E \\ 0 \end{pmatrix}, \quad P_{NL}^P = T^{(S)}(\Phi) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d_{31}E^2 \end{pmatrix}$$

对于 P 偏振入射(P-P 方式), 有

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E \cos \Phi_\omega \\ 0 \\ E \sin \Phi_\omega \end{pmatrix}, \quad P_{NL}^P = T^{(P)}(\Phi) \begin{pmatrix} 2d_{31}E^2 \sin \Phi_\omega \cos \Phi_\omega \\ 0 \\ d_{31}E^2 \cos^2 \Phi_\omega + d_{33}E^2 \sin^2 \Phi_\omega \end{pmatrix}$$

式中 ϕ 为入射光线与石英片法线的夹角, $T^{(S)}(\phi)$, $T^{(P)}(\phi)$ 分别为 S 光和 P 光入射时的投影因子。

可见, 对于极化熔融石英, 其 SHG 过程只存在两种基波与谐波的配置, 即 $S-P$ 方式和 $P-P$ 方式, 而不存在 $S-S$ 方式和 $P-S$ 方式。因此, 无论对于哪种偏振的基波入射光, 只需探测 P 偏振的谐波即可。具体的实验结果与上述理论分析的结果完全一致, 当调整入射光的偏振方向, 使入射基波光为 S 偏振时, 只探测到 P 偏振的二次谐波信号; 入射基波光为 P 偏振时, 也只探测到 P 偏振的二次谐波信号。由于极化处理所产生的折射率变化较小, 因此极化石英的 SHG 过程不能实现相位匹配, 这与极化聚合物的情况相同。

由于极化区域很薄(约几个微米)小于相干长度(LC)。因此 $I_{\text{SHG}} \sim \theta$ 的关系曲线不会出现 Maker 条纹。此外对应 I_{SHG} 最强的入射角 θ_m 与样品的极化深度即有效厚度和相干长度有关。此外, 不同深度刻蚀测试表明, SHG 只出现在样品片向阳极的一侧, 这与电场对石英晶体“双晶化”处理的情况相同, 电场作用仅表现在片子对着阳极的那一面^[9]。

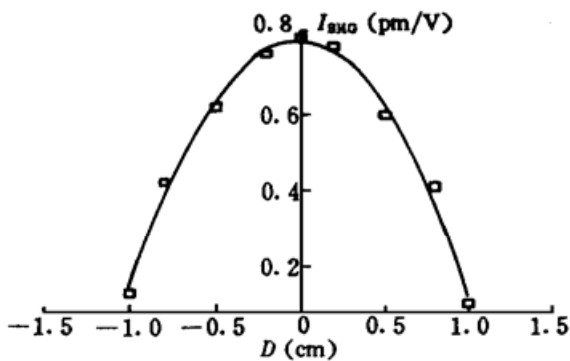


Fig. 3 SHG intensity as a function of poling region

3.4 极化区的分布

针式电晕极化电极使得熔融石英片的极化区域具有一定的分布特性, 测试曲线如图3所示。这也表明了电晕极化电场的不均匀分布使得极化后的熔融石英片出现相应的分布。为获得均匀的极化效果, 可以采用栅网极化电极或可移动的样品台, 均可得到较好的极化效果。

3.5 极化后的稳定性

熔融石英极化处理后, 其二阶光学非线性可永久维持, 间隔3个月测试极化熔石英的 SHG 信号, 未观察到明显减弱。再经升温处理, 即将极化过的熔石英片加热至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 维持 15 min 左右, 熔融石英将恢复到原来的非晶态, 其二阶非线性消失。经过再次极化处理, 可恢复原有的非线性水平。

3.6 杂质的影响

限于实验条件, 本文未能比较不同品牌的熔石英片极化后的差别, 因此杂质的影响尚未研究。但从获得的二阶非线性大小来看, 极化熔石英 d_{33} 与晶体石英 d_{11} 数值相当。作者认为二阶非线性效应主要来源于 SiO_2 本身, 杂质的影响则是次要的。

3.7 d_{31} 与 d_{33} 的关系

实验测量给出 $d_{31}/d_{33} \sim 1.2$, 这与上文讨论的 $d_{31}/d_{33} \sim 1.3$ 的模型是很接近的。而 Myers 等人从其他模型考虑的结果为 $d_{31}/d_{33} \sim 1.7$, 因此与实验矛盾^[5]。比较而言, 6 mm 对称点群对极化熔融石英的描述更能反映实际的结果。当然 6 mm 对称性也只能是近似描述, 因此 $d_{31}/d_{33} \sim 1.2$ 基本上说明本文给出的讨论是有说服力的。

4 结 论

本文研究了熔融石英片的电晕极化过程及极化熔融石英片的结构对称性, 研究了极化熔融石英 SHG 的特点。由于极化熔融石英易于制作, 且可与半导体电子学和光电子学器件在硅

片上集成,因此极化熔融石英片光学非线性的研究将具有重要的应用价值。

致谢 作者对长春物理所李佳博士在实验方面提供的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- 1 P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters *et al.*. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7** ·118~ 126
- 2 U. Osterberg, W. Margulis. Dye laser pumped by Nd ·YAG laser pulses frequency double in a glass optical fiber. *Opt. Lett.*, 1986, **11**(8) ·516~ 518
- 3 R. H. Stolen, H. W. K. Tom. Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers. *Opt. Lett.*, 1987, **12**(8) ·585~ 587
- 4 D. Z. Anderson, V. Mizrahi, J. E. Sipe. Model for second-harmonic generation in glass optical fibers based on asymmetric photoelectron emission from defect sites. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(11) ·796~ 798
- 5 R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(22) ·1732~ 1734
- 6 白迎新, 陈时胜, 朱国英 等. 石英玻璃的非线性极化及其光学测量. 光学学报, 1994, **14**(1) ·91~ 93
- 7 孙小菡, 张德明, 沈光骏 等. 石英光纤中二次谐波的产生及机理分析. 光学学报, 1994, **14**(11) ·1151~ 1154
- 8 K. D. Singer, J. E. Jhon, S. R. Lalana. Second harmonic generation in poled polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **49**(5) ·248~ 250
- 9 E. B. 秦泽尔林格 著, 周越群译. 石英的人工双晶化, 北京: 国防工业出版社, 1965. 64~ 66

Corona Poling and Second Harmonic Generation in Fused Silica

Xu Jiandong Liu Shutian Yang Kun Yang Miao Li Chunfei

(*Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

Abstract Corona poling of fused silica was studied. The second order nonlinear optical susceptibilities and the second harmonic generation properties of the fused silica were studied from the point of view of its structural symmetry.

Key words fused silica, corona poling, second-order susceptibility, second-harmonic generation