

# 半导体微晶掺杂玻璃的电致二阶 非线性光学效应\*

陈红兵 朱从善 干福熹  
(中国科学院上海光机所 上海 201800)

徐建华 刘丽英 王文澄  
(复旦大学物理系 上海 200433)

**提要** 报道了若干半导体微晶掺杂玻璃的电致二阶非线性光学效应的一些实验结果,并对其形成机理进行了讨论。

**关键词** 半导体微晶掺杂玻璃, 电场极化, 二次谐波

## 1 引 言

根据非线性光学原理,玻璃在宏观上是呈现各向同性的,它不具有二阶非线性极化率( $\chi^{(2)} = 0$ ),因而在较长时间内被人们认为一般不可能产生二阶非线性。1986年 Osterberg 和 Margulis<sup>[1]</sup>首次在强激光场处理后的掺锗石英光纤中发现光致二次谐波发生,玻璃材料的二阶非线性才受到研究者的注视。人们发现,作为非晶态材料的玻璃经强激光预处理后,其宏观的中心对称性将被破坏,并呈现出永久性的二阶非线性极化,从而在实验上表现出光致二阶非线性光学效应。

1991年,Myers 等<sup>[2]</sup>利用在较高温度下的高压静电场对石英玻璃片进行极化,然后测量该样品的二次谐波,结果获得了比光纤高  $10^3 \sim 10^4$  倍的二阶非线性系数 ( $\chi^{(2)} \approx 1 \text{ pm/V}$ ),同时还发现了与光致二阶非线性不同的现象,如光致二阶非线性极化可以被较强的倍频光擦去,而石英玻璃的电致二阶非线性极化则不能。这一实验研究开辟了在玻璃中获得二阶非线性的另一新途径——电致二阶非线性光学效应。除石英玻璃以外,人们先后在含  $\text{OH}^-$  的  $\text{SiO}_2$  玻璃<sup>[3]</sup>、含  $\text{TiO}_2$  硅酸盐玻璃<sup>[4]</sup>、碲酸盐玻璃<sup>[5]</sup>等材料中发现电致二阶非线性效应,但迄今尚未见半导体微晶掺杂玻璃的电致二阶非线性效应的报道。

目前尚没有比较成熟的用于解释玻璃中的电致二阶非线性效应的物理模型,有人就不同组成、结构的玻璃而提出若干可能的作用机制。Myers 等人认为石英玻璃中电致二阶非线性与介质中某些离子(如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) 在电场作用下的定向扩散有关<sup>[2,3]</sup>,Kanaka 等认为碲酸盐玻璃中电致二阶非线性可能源于玻璃网络中  $\text{TeO}_4$  结构单元的孤对电子在电场作用下的定向作用<sup>[5]</sup>。

本文报道了  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 微晶掺杂和  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  微晶掺杂玻璃的电致二阶非线性光

\* 国家自然科学基金资助项目。

学效应的实验结果, 并对其形成的机理进行了讨论。

## 2 实 验

### 2.1 样品的制备

$\text{CuX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 微晶掺杂玻璃是用高温熔融法制备的, 其基本工艺为: 以  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系玻璃为基础玻璃, 形成  $\text{CuX}$  微晶所需要的  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{X}^-$  由  $\text{CuO}$ ,  $\text{NaX}$  引入并用  $\text{SnO}$  作还原剂, 玻璃经  $1400^\circ\text{C}$  左右温度下熔制后, 再于  $540\sim 620^\circ\text{C}$  温度下进行热处理, 在基础玻璃分相过程中,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{X}^-$  被富集到粘度低、溶解度大的  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  相内而形成  $\text{CuX}$  微晶, 所制备的玻璃呈无色、透明。以上玻璃的制备方法和结构表征可参考有关文献<sup>[6,7]</sup>, 其中通过 X 射线衍射及 TEM 分析了  $\text{CuI}$  微晶掺杂玻璃中的晶相和显微结构, 证实了纳米尺寸、立方晶系的  $\text{CuI}$  微晶均匀地分布于该玻璃的基质中。

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  微晶掺杂玻璃为有色玻璃  $\text{JB}_7$ 。该玻璃系采用  $\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系玻璃为基础玻璃, 通过  $\text{CdS}$  和  $\text{Se}$  引入  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , 并将制得的玻璃进行热处理而制备的。

将以上玻璃切割、抛光, 加工成厚度为  $1.6\text{ mm}$  的玻璃片以作测试。

### 2.2 样品的电场极化

通过电场极化技术对样品进行极化, 采用的极化实验装置如图 1 所示。通过调压器、电压倍增器和整流器将  $220\text{ V}$  的交流电转变为直流电加于两不锈钢平行板电极之间, 极板间的电压 (即极化电压  $V_p$ ) 由调压器控制, 并由高压静电计测量; 电极装置在一小型电阻炉中, 用温度控制仪对炉中温度进行控制。

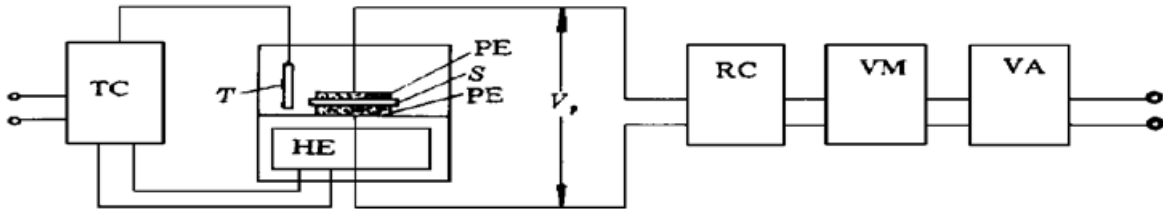


图 1 电极化实验装置

C: 控温仪; HE: 加热元件; S: 样品; PE: 平行板电极; T: 热电偶; RC: 整流器; VM: 电压倍增器; VA: 调压器;  $V_p$ : 极化电压

Fig. 1 Experimental setup for electrical poling

TC: temperature controller; HE: heating element; S: sample; PE: planar electrode; T: thermocouple;

RC: rectifier cell; VM: voltage multiplier; VA: voltage adjuster;  $V_p$ : poling voltage

极化样品时, 将样品直接置于两电极之间并与电极接触; 开启电炉, 先将炉温升至一定温度 ( $100\sim 350^\circ\text{C}$ ), 然后将极化电压调制至一定数值 ( $1\sim 8\text{ kV}$ ), 加于两电极之间, 极化时间为几分钟至几小时。经过一段时间的极化后, 关闭电炉, 使样品自然冷却至室温, 然后撤去极化电场。通过以上过程, 便实现了对样品的极化。

### 2.3 电致二次谐波的测量

电致二次谐波的测量装置如图 2 所示。使用调  $\text{QNd}:\text{YAG}$  激光器的  $1.064\text{ }\mu\text{m}$  波长输出作为基频光, 脉宽为  $10\text{ ns}$ , 单脉冲能量为  $1\text{ mJ}$ , 重复率为  $10\text{ Hz}$ 。经一对格兰棱镜调节光强并使之成为偏振光,  $1/2$  波片用于改变入射光偏振方向。样品置于电动转台上, 通过旋转样品调节激光束的入射角; 出射光经  $0.532\text{ }\mu\text{m}$  干涉滤光片和隔红外玻璃, 以使接收到的是二次谐波

信号。以石英晶体的二次谐波发生信号 ( $I_q$ ) 为参比, 二次谐波信号 ( $I$ ) 由光电倍增管接收, 经 Boxcar 积分平均后由 X-Y 记录仪记录。

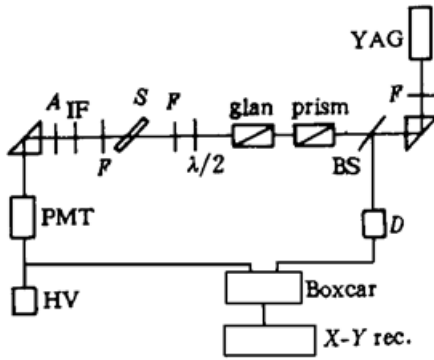


图 2 二次谐波发生实验装置

F: 滤光片; S: 样品; D: 光电二极管; A: 检偏器;  
BS: 分光镜; IF: 532 nm 干涉滤光片

Fig. 2 Experimental setup for second harmonic generation

F: filter; S: sample; D: photodiode; A: polarization analyzer; BS: beams plitter; IF: 532 nm interference filter

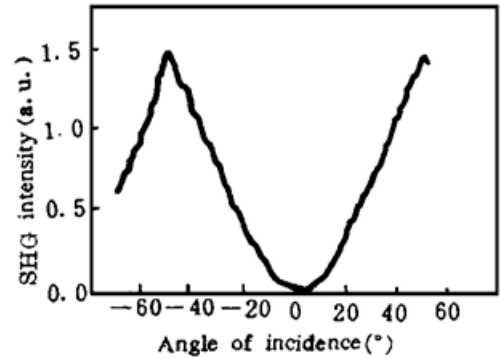


图 3 CuI 掺杂玻璃的二次谐波强度随入射角的变化  
ig. 3 SHG intensity of the polarized CuI-doped glass versus incidence angle

### 3 结果和讨论

实验发现, 以上数种玻璃样品均具有显著的电致二次谐波信号发生。该信号的强度与激光束的入射角有关。图 3 所示系 CuI 微晶掺杂玻璃的电致二次谐波信号强度随入射角的变化, 该样品在极化温度 200℃, 极化电压 4 kV 的条件下经 1 h 极化。由图可见, 在入射角为 47°左右时, 该样品的二次谐波强度最大。实验测得了若干玻璃样品经一定条件的电场极化后所获得的最大电致二次谐波强度, 表 1 列出了以上玻璃和石英玻璃 JGS<sub>2</sub> (厚度相同) 的电场极化条件和相应的最大电致二次谐波强度 ( $I_{\max}$ )。由表 1 可见, 半导体微晶掺杂玻璃的电致二次谐波强度与石英玻璃相当或略强。

表 1 若干玻璃的极化条件及二次谐波强度

Table 1 The poling conditions and the SHG intensity of glasses

glass sample	poling conditions	$I_{\max} (I/I_q)$
CuI-doped glass	200℃, 4 kV, 1 h	$7.0 \times 10^{-4}$
CuBr-doped glass	200℃, 4 kV, 1 h	$7.5 \times 10^{-4}$
CuCl-doped glass	200℃, 4 kV, 1 h	$8.2 \times 10^{-4}$
CdS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> -doped glass	220℃, 5.2 kV, 1 h	$1.0 \times 10^{-3}$
JGS <sub>2</sub>	200℃, 7.5 kV, 1 h	$4.4 \times 10^{-4}$

实验还发现, 该玻璃的二阶非线性极化可在较长时间内稳定地保持, 然而当将已极化的样品置于马福炉中 (350℃) 热处理一段时间后, 在本实验的灵敏度范围内, 已测不出其二次谐波发生, 这表明样品的电致二阶非线性极化具有可擦除性。此外, 该样品的电致二次谐波强度与

极化电压、极化温度和极化时间均存在相关性,如在一定的极化温度和极化时间下,电致二次谐波强度随极化电压的提高而增大,定量的规律性尚有待于进一步的实验研究。

关于半导体微晶掺杂玻璃的电致二阶非线性效应的机理,可以认为在高温高压直流电场作用下,玻璃中的半导体化合物微晶易受到强烈的极化,其分子的正负电荷中心发生移动而形成偶极子。由于温度升高,内能增大,玻璃的网络结构对偶极子的束缚作用减弱,偶极子沿电场方向进行定向排列;当环境温度降至室温后再撤去电场,由于玻璃的网络结构对偶极子的束缚作用加强,以致于偶极子沿电场方向定向排列的趋势被“冻结”,因而破坏了介质的各向同性或中心对称性,从而由二阶非线性电极化导致二次谐波的产生。

根据这一物理模型可以定性地对以上实验结果给以解释。当在未加电压的条件下对玻璃进行热处理时,介质中的偶极子由于热运动而重新趋于紊乱,因而二阶非线性极化被擦除。在一定的极化温度和极化时间下,极化电压的提高有利于增强介质中偶极子沿电场方向定向排列的趋势,从而使电致二阶非线性极化增强,电致二次谐波强度增大。

### 参 考 文 献

- 1 U. Osterberg, W. Margulis. Dye laser pumped by Nd·YAG laser pulses frequency doubled in glass optical fiber. *Opt. Lett.*, 1986, **11**: 516
- 2 R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(22): 1732
- 3 H. Nasu, H. Okamoto, A. Mito *et al.*. Influence of the OH content on second harmonic generation from electrically polarized SiO<sub>2</sub> glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: L406
- 4 K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao *et al.*. Highly efficient optical second harmonic generation in poled Ti-doped silica glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**: 175
- 5 K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao *et al.*. Second harmonic generation in poled tellurite glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: L843
- 6 雷为国,印保忠,黄熙怀. 玻璃中 CuCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> 胶体的激子光谱. 物理学报, 1986, **35**(11): 1537
- 7 陈红兵,华仁忠,朱从善等. 碘化亚铜微晶掺杂硅酸盐玻璃的制备与光学性质的研究. 物理化学学报, 1997, **13**(6): 497

## Electroinduced Second Order Nonlinear Optical Effect of Semiconductor Microcrystal Doped Glasses

Chen Hongbing Zhu Congshan Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Xu Jianhua Liu Liying Wang Wencheng

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** In this paper, the experimental results of the electroinduced second order nonlinear optical effect of several kinds of semiconductor microcrystal doped glasses are reported. The mechanism of the effect is also discussed.

**Key words** semiconductor microcrystal doped glass, electric field poling, second harmonic generation