

文章编号: 0258-702X(2001)07-0595-04

# 熔融石英的热及电场诱导机理<sup>\*</sup>

刘雪明 孙小菡 张明德

(东南大学电子工程系 南京 210096)

**提要** 详细分析了熔融石英样品经热及电场诱导后,建立二阶极化率的机理。该机理表明,二阶极化率是由样品耗尽区中偶极子的定向和三阶极化率经强静电场作用共同形成的。在一般条件下诱导,前者是主要因素;在较高电压诱导时,后者是主要因素。推导了二阶极化率的表达式,并进行了数值计算。数值结果表明,在一般情况下, $\chi_{33}^{(2)}$  约 1 pm/V,  $\chi_{33}^{(2)} : \chi_{31}^{(2)}$  约为 3。理论证明提高诱导的外加电压和选用 Na 和 OH 杂质浓度较大的石英材料能提高二阶极化率。

**关键词** 熔融石英 热及电场诱导 耗尽区 二阶极化率 偶极子

**中图分类号** O 734+.1 ; TN 25 **文献标识码** A

## Mechanism for Thermal/Electric-field Poling of Fused Silica

LIU Xue-ming SUN Xiao-han ZHANG Ming-de

(Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

**Abstract** The mechanism of the second-order susceptibility created in the fused silica by thermal/electric field poling is analyzed in detail in this paper. It shows that the second-order susceptibility is established by both the orientations of dipoles and third-order susceptibility activated by strong static electric field in the depletion region of the sample. Under the ordinary poling condition the former is the main factor, whereas if with the greater poling voltage the latter is the key factor. The expressions for calculating second-order susceptibility are deduced, and the numerical calculation is performed. The simulation results show, under the ordinary situation,  $\chi_{33}^{(2)}$  and  $\chi_{33}^{(2)} : \chi_{31}^{(2)}$  are about 1 pm/V and 3, respectively, which are quite consistent with the experimental reports. The theory proves that second-order susceptibility can be increased by improving the applied voltage and choosing the silica material with the greater concentration of Na and OH impurity.

**Key words** fused silica, thermal/electrical poling, depletion region, second-order susceptibility, dipole

熔融石英材料在现代技术中应用十分广泛,但由于熔融石英是中心对称材料,在电偶极矩近似下,不显示二次非线性效应。然而,美国一研究小组在 1991 年报道,通过热及电场诱导 TEFP(Thermal/electric field poling)后,在阳极表面附近产生的二阶极化率  $\chi^{(2)}$  约 1 pm/V<sup>[1]</sup>。1997 年,日本一研究小组在强电场诱导下同时用紫外光照射光纤, $\chi^{(2)}$  可达 3.4 pm/V,已经超过 LiNbO<sub>3</sub> 的二次非线性系数<sup>[2]</sup>。该现象大大激起了人们广泛兴趣,TEFP 产生的二次非线性不仅在光电子技术和光纤通信领域中有广泛应用前景,而且在理论上有一定的研究价值。所谓 TEFP 就是在适当高的温度和强电场下对石英材料

样品进行处理的过程<sup>[1]</sup>。对 TEFP 产生二次非线性的解释,一般是:经 TEFP 后,在阳极表面附近形成耗尽区,并“凝固”(frozen-in)了极强的静电场,该电场打破了熔融石英的中心对称性,经三阶极化率形成  $\chi^{(2)}$ <sup>[3]</sup>;也可能是分子的重新分布形成  $\chi^{(2)}$ <sup>[4]</sup>。虽然已经有较多的实验报道 TEFP<sup>[1,2]</sup>,但它的机理至今仍不清楚。

## 1 理论分析

熔融石英样品经 TEFP 后,设  $z$  轴是样品阳极表面耗尽区静电场  $E$  的方向, $z'$  轴是分子偶极矩的方向,如图 1 所示。图中  $x, y$  和  $z$  轴表示实验室坐标, $x', y'$  和  $z'$  轴是分子的坐标,  $\alpha_{//}$  和  $\alpha_{\perp}$  分别表示平行于和垂直于分子轴线的分子光学极化率,  $\theta$  是分子

\* 江苏省自然科学基金(编号: BK97012)资助课题。

收稿日期: 2000-02-25; 收到修改稿日期: 2000-06-09

偶极矩  $m$  (或固有偶极矩) 与静电场的夹角  $\theta$ ,  $\phi$  是方位角,  $\psi$  是  $z'$  轴线的旋转角,  $P$  是极化偶极矩

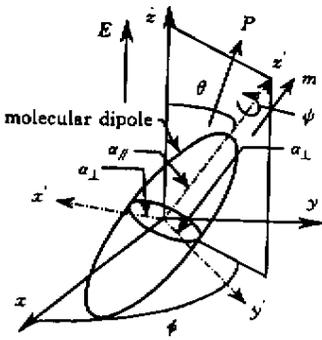


图 1 分子偶极子的坐标系

Fig.1 Coordinate of molecular dipole

(induced dipole moment) 在对称的  $C_{\infty v}$  系统 (即单轴系统) 中, 仅  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  和  $d_{15}$  ( $d_{ij} = 2\chi_{ij}^{(2)}$ ) 三个张量分量非零。如果  $\chi_{ijk}^{(2)}$  ( $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ) 三个频率都远离晶格的共振频率, 由克兰曼 (Kleinman) 对称性可得  $d_{31} = d_{15}$ 。对于熔融石英样品经 TEFP 后, 阳极表面附近的耗尽区可近似为  $C_{\infty v}$  系统<sup>[3,5]</sup>, 因此, 仅只有两个独立的张量分量, 并且  $d_{33} = 3d_{31}$ 。二次非线性的极化率  $P$  为<sup>[3]</sup>

$$P_1 = 2\epsilon_0 d_{31} E_1 E_3$$

$$P_2 = 2\epsilon_0 d_{31} E_2 E_3$$

$$P_3 = \epsilon_0 d_{33} E_3^2 + \epsilon_0 d_{31} (E_1^2 + E_2^2) \quad (1)$$

式中  $\epsilon_0$  为静介电常数,  $E_1, E_2$  和  $E_3$  分别表示静电场  $E$  的分量。如果设二阶极化率  $\chi^{(2)}$  是由强静电场  $E$  打破石英材料的中心对称, 并经三阶极化率共同作用形成, 那么该机理类似于 80 年代光激励 (photoinduced) 产生的二阶极化率, 则<sup>[3,5]</sup>

$$\chi^{(2)}(-2\omega, i\omega, \omega) = 3\chi^{(3)}(-2\omega, i\omega, \omega, \rho)E \quad (2)$$

由 (1) 和 (2) 式可知, 对于  $s$  和  $p$  偏振的入射光波, 如果实验所得  $s$  偏振的二次谐波是 3:1, 那么就证明了三阶极化率经静电场作用形成  $\chi^{(2)}$  的机理成立。实验证明了该机理成立<sup>[3]</sup>。然而, 熔融石英材料的本征击穿场强约 1 V/nm, 按照该理论得出的  $\chi^{(2)}$  不会超过 0.54 pm/V, 但实验已得到的  $\chi^{(2)}$  可达 1 pm/V 以上, 甚至 3.4 pm/V。因而, 必定还有别的机理存在。

在熔融石英样品 TEFP 中, 阳极表面耗尽区的分子既受到热激励作用, 产生无规则运动, 又受到静电场的定向作用, 有规律地排序。当静电场对分子的定向作用大于热激励的无规则运动时, 静电场打

破了  $\text{SiO}_2$  分子系统的各向同性, 在平衡状态下, 建立了一个特定方向的分布函数  $f(\Omega)$  ( $\Omega$  是静电场与分子偶极子的立体角)。由于耗尽区的  $\text{SiO}_2$  分子系统可近似为单轴对称, 则  $f(\Omega)$  只在极角  $\theta$  (如图 1 所示) 方向分布。分子偶极矩和静电场的相互作用使得偶极子向静电场方向 ( $z$  轴) 排序, 而热激励打破这种定向分布, 并导致最大的热熵。在这两者共同作用下, 稳定状态的分布决定于 Helmholtz 自由能  $A(\theta)$ , 它的统计分布应服从 Maxwell-Boltzman 分布<sup>[6,7]</sup>

$$f(\theta) = \exp[-A(\theta)/kT]$$

$$\left\{ \int_0^\pi \exp[-A(\theta)/kT] \sin\theta d\theta \right\} \quad (3)$$

式中  $k$  为玻耳兹曼常数,  $T$  为温度 (K),  $A(\theta) = U(\theta) - TS$ ,  $S$  为分子集合的熵。一般情况下,  $S$  与  $\theta$  角无关。  $U(\theta)$  为分子集合与静电场的相互作用能, 可近似为

$$U(\theta) = U_c - m \cdot E - 0.5P : EE \quad (4)$$

式中  $U_c$  为分子间相互作用能, 与  $\theta$  角无关。由于极化偶极矩与静电场的相互作用能远低于固有偶极矩与静电场的相互作用能, 则 (4) 式最后一项可忽略。由 (3) 和 (4) 式可得

$$f(\theta) = \exp\left(\frac{mE}{kT} \cos\theta\right) / \left[ \int_0^\pi \exp\left(\frac{mE}{kT} \cos\theta\right) \sin\theta d\theta \right] \quad (5)$$

熔融石英的二阶极化率可由耗尽区中所有单个分子二阶极化率  $\alpha_{IJK}$  的平均值求出, 即<sup>[6,7]</sup>

$$\chi'_{ijk}{}^{(2)} = N \alpha_{IJK} \quad (6)$$

$$\alpha_{IJK} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \alpha_{IJK}(\phi, \theta, \psi) f(\theta) \quad (7)$$

式中  $ijk$  和  $IJK$  分别代表实验室和分子坐标系,  $N$  为耗尽区中偶极子的密度。考虑  $C_{\infty v}$  系统的对称性, 则 (7) 式可简化为

$$\alpha_{IJK}{}_{333} = \beta L_3(p) \quad (8)$$

$$\alpha_{IJK}{}_{311} = \beta [L_1(p) - L_3(p)] \quad (9)$$

式中  $\beta$  为超极化率 (hyperpolarizability),  $p = mE/(kT)$ ,  $L_1$  和  $L_3$  为一阶和三阶 Langevin 函数, 可近似为

$$L_1(p) = \coth(p) - 1/p \quad (10)$$

$$L_3(p) = (1 + 6/p^2)L_1(p) - 2/p \quad (11)$$

将 (8) 式和 (9) 式代入 (6) 式, 则

$$\chi'_{33}{}^{(2)} = N\beta L_3(p) \quad (12)$$

$$\chi'_{31}{}^{(2)} = 0.5N\beta [L_1(p) - L_3(p)] \quad (13)$$

当  $p$  较小时,  $L_1(p) \approx p/3, L_3(p) \approx p/5$ 。由 (12) 和 (13) 式, 得  $\chi'_{33}{}^{(2)} : \chi'_{31}{}^{(2)} \approx 3$ 。当熔融石英 TEFP 后, 温度从几百摄氏度恢复到室温, 耗尽区中分子的定向排序就被固定了, 并且在室温环境中相当稳定<sup>[1]</sup>。在耗尽区中, 主要的空间电荷是非桥氧, 即  $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ <sup>[4]</sup>, 设  $m$  是 Si 和 O 原子的偶极矩, 而 Si 和 O 原子的间隔约为  $0.1 \text{ nm}$ <sup>[9]</sup>。如果假定耗尽区分子的重新分布和排序是产生二次非线性的主要因素, 由 (12) 和 (13) 式可得熔融石英样品耗尽区的二阶极化率  $\chi'_{33}{}^{(2)} : \chi'_{31}{}^{(2)}$  的比值与静电场  $E$  的关系, 如图 2 所示 (设  $T = 553 \text{ K}$ )。图 2 表明, 当  $E$  从  $0.1$  到  $1 \text{ V/nm}$  时,  $\chi'_{33}{}^{(2)} : \chi'_{31}{}^{(2)} = 3 \sim 3.4$ , 相当接近 3。实验证明, 熔融石英样品经 TEFP 后, 在阳极表面的几个微米区域内, 存在一个静电场极强的耗尽区, 并且分子的排序有一定规律, 而且  $d_{33} : d_{31} \approx 3$ <sup>[6]</sup>。理论和实验表明<sup>[4]</sup>, 在一般 TEFP 条件下,  $E$  (耗尽区静电场的平均值) 的值约  $10^8 \sim 10^9 \text{ V/m}$ , 耗尽区的宽度约  $5 \sim 20 \mu\text{m}$ ,  $\chi^{(2)}$  约  $0.5 \sim 1 \text{ pm/V}$ 。由于 (2) 式无法解释实验得到的  $\chi^{(2)}$  值, 而理论与实验表明<sup>[4]</sup>, 经 TEFP 后的石英样品耗尽区的分子排序有一定规律, 由图 2 及实验测得  $d_{33} : d_{31}$  值也表明分子偶极子的定向对  $\chi^{(2)}$  应有一定贡献<sup>[3]</sup>。因此, 耗尽区二次非线性可以认为是由耗尽区偶极子的定向和由强静电场与三阶极化率相关联共同作用形成, 其二阶极化率分量可表示为 (已假设  $E$  的方向是  $z$  轴)

$$\chi_{33}^{(2)} = 3\chi_{3333}^{(3)}E + N\beta L_3(p) \quad (14)$$

$$\chi_{31}^{(2)} = 3\chi_{3113}^{(3)}E + 0.5N\beta [L_1(p) - L_3(p)] \quad (15)$$

## 2 数值计算及分析

由 (14) 和 (15) 式可知, 决定  $\chi_{33}^{(2)}$  和  $\chi_{31}^{(2)}$  大小

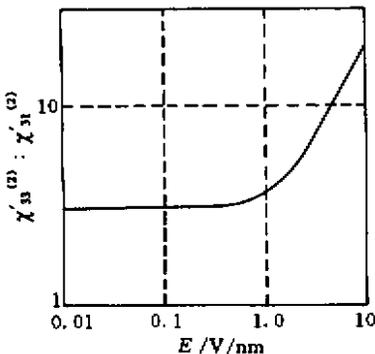
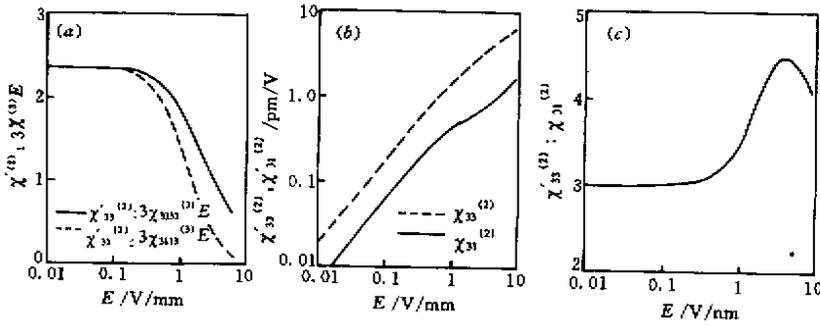


图 2 耗尽区中  $\chi'_{33}{}^{(2)} : \chi'_{31}{}^{(2)}$  与  $E$  的关系

Fig. 2 Relation of  $\chi'_{33}{}^{(2)} : \chi'_{31}{}^{(2)}$  with  $E$  in the depletion region

的主要因素是耗尽区内静电场  $E$  和偶极子密度  $N$  的数值。图 3 给出了二阶极化率两个分量及两分量的比值与静电场  $E$  的关系, 即偶极子定向机理与光激励机理的影响随  $E$  的变化。图 3(a) 表示 (14) 和 (15) 式等号右边第二项与第一项的比值与  $E$  的关系。图 3(b) 和 (c) 是  $\chi_{33}^{(2)}$  和  $\chi_{31}^{(2)}$  以及两者比与  $E$  的关系。计算中, 我们采用典型的实验数据, 即  $\beta = 3 \times 10^{-31} \text{ esu}$ <sup>[5]</sup>,  $\chi_{3333}^{(3)} = 1.8 \times 10^{-22} (\text{m/V})^2$ ,  $\chi_{3113}^{(3)} = \chi_{3333}^{(3)}/3$ ,  $N = 2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  ( $N$  近似为熔融石英样品耗尽区所有  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  漂移走后, 留下  $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$  的密度<sup>[4]</sup>)。图 3(a) 表明, 在一般条件下 TEFP ( $E \approx 0.1 \sim 1 \text{ V/nm}$ <sup>[1,8]</sup>), 偶极子的定向是建立  $\chi^{(2)}$  的主要因素, 它比由三阶极化率经静电场关联产生的  $\chi^{(2)}$  要大  $1.5 \sim 2.3$  倍。但随着静电场  $E$  的增加 (如在真空中 TEFP),  $E$  和  $\chi^{(3)}$  关联成为形成  $\chi^{(2)}$  的主要因素。这是由于随着  $E$  的增加, 偶极子在某一方向的定向排序已经趋于饱和, 由它建立的  $\chi^{(2)}$  值也趋于某一定值, 而  $\chi^{(3)}$  经  $E$  作用形成的  $\chi^{(2)}$  却与  $E$  成正比例关系, 继续增加  $E$  时, 后者就成为建立  $\chi^{(2)}$  的主要因素, 因此  $\chi^{(2)} : 3\chi^{(3)}E$  值就近似线性减小。由图 3(b) 可知, 在一般条件下 TEFP,  $\chi_{33}^{(2)} \approx 0.2 \sim 1.6$ ,  $\chi_{31}^{(2)} \approx 0.06 \sim 0.4 \text{ pm/V}$ , 这与实验吻合<sup>[4]</sup>。当  $E = 3 \text{ V/nm}$  时,  $\chi_{33}^{(2)} \approx 3 \text{ pm/V}$ , 这与文献 5 报道的数据一致。图 3(c) 表明, 在一般 TEFP 中,  $\chi_{33}^{(2)} : \chi_{31}^{(2)}$  的比值非常接近 3, 这与实验报道相当一致<sup>[3]</sup>。图 3(a) 表明, 当  $E > 1 \text{ V/nm}$  时,  $\chi^{(2)}$  项的主导作用逐渐减弱, 并且  $\chi'_{31}{}^{(2)}$  比  $\chi'_{33}{}^{(2)}$  减弱更快 (图 2), 而  $3\chi^{(3)}E$  项的影响逐渐增加。在  $E \approx 1 \sim 4 \text{ V/nm}$  过程中,  $3\chi_{3333}^{(3)}E$  作用仍比  $\chi'_{33}{}^{(2)}$  作用大, 而  $3\chi_{3113}^{(3)}E$  作用却比  $\chi'_{31}{}^{(2)}$  作用小, 况且  $3\chi_{3333}^{(3)}E : 3\chi_{3113}^{(3)}E = 3$ ,  $\chi'_{33}{}^{(2)} : \chi'_{31}{}^{(2)} > 3$ , 因此, 由它们之和的  $\chi_{33}^{(2)} : \chi_{31}^{(2)}$  比值就逐渐增加 (图 3(c))。但当  $E > 4 \text{ V/nm}$  时,  $3\chi^{(3)}E$  已是主导因素, 而  $\chi^{(2)}$  作用相对较弱, 于是  $\chi_{33}^{(2)} : \chi_{31}^{(2)}$  逐渐减小, 并最终趋近于  $3\chi_{3333}^{(3)}E : 3\chi_{3113}^{(3)}E$  ( $= 3$ ) 的值, 它的变化趋势如图 3(c) 所示。因此, 从图 3 数值计算与实验报道的比较, 不难得出, 熔融石英 TEFP 的机理主要由两部分组成, 一是由偶极子的重新定向和重新分布形成  $\chi^{(2)}$ , 二是由强静电场打破  $\text{SiO}_2$  中心对称, 并经三阶极化率形成  $\chi^{(2)}$ 。在一般条件下 (如空气中 TEFP), 前者是主要因素, 在高电压 TEFP 中 (如真空中的外加电压可比在空气中的大 10 倍), 后者是主要因素。

图3 二阶极化率与静电场  $E$  的关系Fig.3 Relationship of second-order susceptibility with static electric field  $E$ 

实验表明<sup>[1]</sup>,当 TEPF 的温度低于某一值时,不能产生二次谐波;当温度超过该值,并继续升高时,二次谐波迅速地增加,当温度升高到另一值时,二次谐波达到最大值,然后随温度的升高,二次谐波反而下降。按照本文和文献[8]的理论,可以这样解释:当温度在阈值以下诱导时,石英样品的阳极形成不了耗尽区,不能建立静电场,也不能使得分子定向排序。由(14)和(15)可知,  $\chi^{(2)} = 0$ ,因而,没有二次谐波产生;当温度超过阈值,并增加时,热激励克服  $\text{SiO}_2$  网格的强键对分子的束缚,并随着温度的增加分子的束缚越小,分子的定向和排序更容易,因此,由(6)和(7)式可知,在宏观上表现出二次非线性越强;当温度增加到一定值时,热激励的无规则性和静电场的有序排列使得分子系统的重新定向和重新分布达到最佳状态。之后,随温度的增加,热激励的无序性逐渐打乱了静电场的有序排列,于是二次非线性逐渐减小。实验表明  $\chi^{(2)}$  与 TEPF 的外加电压  $V$  成正比,图3(b)从理论上也证明了  $\chi^{(2)}$  与  $V$  近似正比关系(诱导的外加电压  $V$  与静电场  $E$  近似正比关系<sup>[4]</sup>)。为了更有效提高  $\chi^{(2)}$ ,从(14)和(15)式可知,除了提高  $E$  外(即提高 TEPF 的外加电压),也可提高  $N$  的值。由于  $N$  是石英样品中  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  漂走后的空间电荷的密度,因而选用  $\text{Na}$  和  $\text{OH}$  杂质较大的石英材料可达到提高  $\chi^{(2)}$  的目的。

### 3 结论

详细分析了熔融石英经 TEPF 后建立二阶极化率的机理,结果表明,TEPF 的机理是由强静电场打

破中心对称,并与三阶极化率相关联,以及由分子偶极子的重新定向和重新分布二者共同作用建立的。推导了耗尽区二阶极化率的表达式,并进行了数值计算。数值结果表明,在一般条件下 TEPF,分子偶极子的定向是形成二次非线性的主要因素,并且  $\chi^{(2)} \approx 1 \text{ pm/V}$ ,  $\chi_{33}^{(2)} : \chi_{31}^{(2)} \approx 3$ ;在高电压 TEPF 时(如真空中),三阶极化率经静电场建立二次非线性是主要因素,这与实验相当吻合。为了有效提高熔融石英的二次非线性,一方面可以通过增加 TEPF 时的外加电压,另一方面可以采用  $\text{Na}$  和  $\text{OH}$  杂质较大的熔融石英进行 TEPF,这些与实验结果相一致。

### 参 考 文 献

- 1 R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(22):1732 ~ 1734
- 2 T. Fujiwara, M. Takahashi, A. J. Ikushima. Second-harmonic generation in germanosilicate glass poled with ArF laser irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(8):1032 ~ 1034
- 3 P. G. Kazansky, P. S. J. Russel. Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles? *Opt. Comm.*, 1994, **110**(5-6):611 ~ 614
- 4 T. G. Alley, S. R. J. Brueck, R. A. Myers. Space charge dynamics in thermally poled fused silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **242**(2/3):165 ~ 181
- 5 V. Mizrahi, Y. Hibino, G. Stegeman. Polarization study of photoinduced second-harmonic generation in glass optical fibers. *Opt. Comm.*, 1990, **78**(3/4):283 ~ 288
- 6 Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: Wiley, 1984. Chap. 11, 196 ~ 199
- 7 R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. New York: Academic Press Inc., 1992. Chap. 4, 178 ~ 189
- 8 Liu Xueming, Zhang Mingde, Sun Xiaohan. Model for thermal/electric-field poling of fused silica. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**(3):538 ~ 543 (in Chinese)
- 9 A. H. Edwards, W. B. Fowler. Theory of the peroxy-radical defect in  $\alpha\text{-SiO}_2$ . *Phys. Rev. B*, 1982, **26**(10):6649 ~ 6660