

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0181-04

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 准四元玻璃体系的 二阶光学非线性实验研究

王学锋<sup>1</sup>, 顾少轩<sup>1</sup>, 赵修建<sup>1</sup>, 余家国<sup>2</sup>

(武汉理工大学<sup>1</sup>硅酸盐材料工程教育部重点实验室; <sup>2</sup>材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘要** 采用电场/温度场极化、热处理分相和超声酸处理等方法, 结合透紫外-可见-近红外光谱, 扫描电镜, X射线衍射和 Maker 条纹等测试, 研究了 1.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6.1Na<sub>2</sub>O-24.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-67.5SiO<sub>2</sub>(wt-%)准四元玻璃的二次谐波发生性能。研究表明: 电场/温度场极化诱导了玻璃中二次谐波(SH)信号的产生, 温度场恒定(280℃), 电场强度越大, 极化时间越长, SH信号越强。热处理分相使玻璃内部的微晶团聚或长大, 在某些角度出现很强的SH信号。超声酸处理使玻璃表面产生一薄层微晶, 在较宽角度范围出现SH信号。玻璃中存在的晶相为 $\alpha$ -方石英。

**关键词** 非线性光学; 玻璃; 二次谐波发生; 极化  
中图分类号 O437 文献标识码 A

## Second-Order Optical Nonlinearity of Glasses in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Pseudoquadruplex System

WANG Xue-feng<sup>1</sup>, GU Shao-xuan<sup>1</sup>, ZHAO Xiu-jian<sup>1</sup>, YU Jia-guo<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education;  
<sup>2</sup> State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,  
Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

**Abstract** Electrical/thermal poling, heat treatment and ultrasonic acid treatment were used to investigate the properties of second harmonic generation in the 1.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6.1Na<sub>2</sub>O-24.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-67.5SiO<sub>2</sub> (wt-%) pseudoquadruplex glass, together with UV-Vis-NIR optical transmission spectra, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Maker fringe measurements. The results show that electrical/thermal poling induces the generation of second harmonic (SH) signal in the glass. When thermal field is constant (280℃), the intensity of SH signal increases with increasing electric field and poling time. Heat treatment induces the combination and growth of the microcrystals in the glass, thus at some angles the strong SH signal appears. Ultrasonic acid treatment induces the formation of thin microcrystals at surface and the strong SH signal appears in the broad range of angles. The existed crystallized phase in this glass is  $\alpha$ -cristobalite.

**Key words** nonlinear optics; glasses; second harmonic generation; poling

### 1 引言

非线性光学玻璃的研究已成为光电子领域重要的科学技术前沿之一<sup>[1-3]</sup>。玻璃材料由于具有中心对称, 在宏观上不出现光学二阶非线性, 但采用激光诱导极化<sup>[4]</sup>、电场/温度场极化<sup>[5]</sup>或电子束辐射<sup>[6]</sup>的方法来破坏玻璃的中心对称, 可使之产生二阶光学非线性。最近, 利用一种新型的表面晶化技术对玻璃进行二次谐波发生特性的研究引起了人们的广泛兴趣<sup>[7-9]</sup>。采用该技术, 可以使玻璃易制备成波导、光纤

等不同形状的优点与晶体优异的光电性质结合起来, 可望应用于非线性光学器件和集成光学器件。然而, 控制表面晶化却是一个复杂的进程, 受玻璃的组成及其表面性质的约束。目前已成功地制备出了含有 KNbO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>, LiNbO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>, BaTiO<sub>3</sub><sup>[9]</sup>等微晶的透明玻璃, 并显示出有效的二次谐波发生特性。

迄今, 表面晶化技术仅局限于几种玻璃系统, 需亟待丰富其内容。本文采用电场/温度场极化、热处理分相和超声酸处理等方法, 报道了 1.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金(50125205)和教育部分子培养计划基金(教技函[2000]1号)资助课题。

作者简介: 王学锋(1980-), 男, 武汉理工大学硕士研究生, 主要从事非线性光功能材料的研究。

E-mail: xfwang1980@hotmail.com

6.1Na<sub>2</sub>O-24.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-67.5SiO<sub>2</sub>(wt-%)准四元玻璃中的二阶光学非线性的一些初步实验研究结果。

### 2 实验过程

样品是由某玻璃厂提供的密度~2.16 g·cm<sup>-3</sup>的铝钠硼硅玻璃。经加工磨片和抛光得到尺寸为φ18 mm×1.2 mm 的样品。其组成为 1.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6.1Na<sub>2</sub>O-24.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-67.5SiO<sub>2</sub> (wt-%)<sup>[10]</sup>。用紫外分光光度计 (Shimadzu UV-1601) 测定其紫外截止边~290 nm,透过率~90%(见图 1 曲线 a)。实验样品共 8 片,1 片是原始玻璃作参照用,其余 7 片用于不同的处理方法,分别编成 1#~7#。

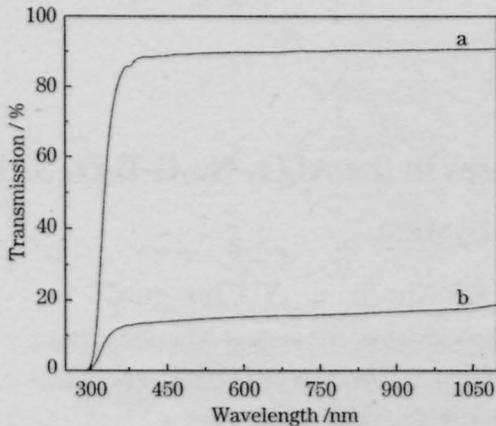


图 1 紫外-可见-近红外透过曲线  
a: 原始玻璃; b: 超声酸处理后的玻璃(7#)

Fig.1 UV-Vis-NIR optical transmission spectra (a) as-prepared glass and (b) crystallized glass (7#) induced by ultrasonic acid treatment

对 1#~3# 样品进行电场/温度场极化。极化样品时,将样品置于两平板电极间,与电极直接接触,置

于电炉中,炉温由调压器控制。先将炉温匀速升至一定温度(~280 ℃),再将极化电压加于两电极之间(3~4 kV),极化时间 30~60 min。然后关闭电炉,使样品自然冷却到室温后撤去电压。对 4#~6# 样品进行热处理分相。将样品放在刚玉坩锅中并加盖,置于马弗炉内,选择在 575 ℃,640 ℃,680 ℃三个温度点分别进行 18 h 的热处理,后随炉冷却,使其发生分相和析晶。用 X 射线衍射 (XRD)(Rigaku D/max-RB;CuKα)对失透的 6# 玻璃样品进行分析,考察所析出晶体的种类。对 7# 样品进行超声酸处理。先用稀盐酸(0.1 M)浸泡玻璃 2 天,后置于超声清洗器中,持续时间 2 h,然后取出并用蒸馏水清洗数次,再放于坩锅中加盖,置于烘箱中烘干。用扫描电镜 (SEM)(JEOL JSM-5610LV)对酸处理后的玻璃表面和断面分别进行观察。

采用图 2 所示的 Maker 条纹装置测量所得样品的二次谐波(SH)信号。图 2 中,光源 Nd:YAG 激光器作为光源输出基频光(波长 1.064 μm,脉宽 10 ns,光束直径 1 mm,单脉冲能量~1 mJ,重复频率 10 Hz)。基频光作为入射光通过极化样品后,产生 SH,然后通过滤光片除去基频光,SH 信号由光电倍增管 PMT 接收放大,经 Boxcar 平均后输入计算机 PC 处理。基频光入射角 θ 的大小范围为-70°~70°。测量时入射光和出射光均为 p 偏振光。

### 3 实验结果和分析

对比图 1 曲线 a 与 b,可知原始玻璃与超声酸处理后的玻璃(7#)的紫外截止边相同(~290 nm)。但酸处理后的玻璃透过率要比前者小得多,说明经过酸处理后玻璃的显微结构发生了变化。图 3 为 7# 玻

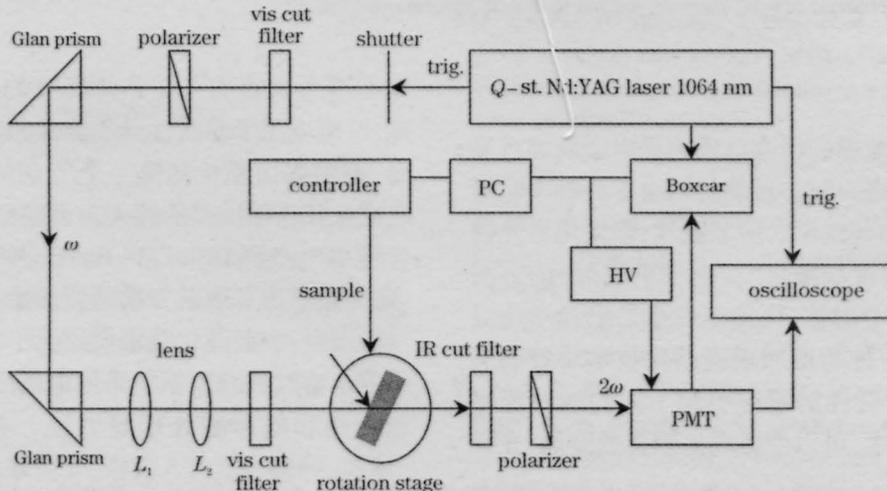


图 2 Maker 条纹(二次谐波发生)测量装置示意图

Fig.2 Schematic illustration of equipment for measurement of Maker fringe (second harmonic generation)

璃的表面和断面 SEM 图。从图 3(a)可见,玻璃断面存在微晶,在体内呈星点分布,尺寸从几纳米至几百纳米。从图 3(b)可见,玻璃表面不平,有裂纹和晶粒存在。图 4 为经  $680^\circ\text{C}$  热处理 18 h 后玻璃(6<sup>#</sup>)的表面 XRD 图。玻璃体内析出的晶相为  $\alpha$ -方石英。

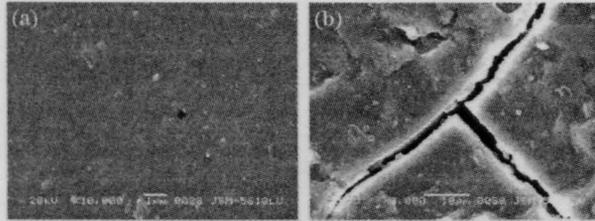


图 3 超声酸处理后玻璃(7<sup>#</sup>)的 SEM 图。(a) 断面;(b) 表面  
Fig.3 SEM micrographs of crystallized glass (7<sup>#</sup>) induced by ultrasonic acid treatment. (a) Section; (b) Surface

经电场/温度场极化后,1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 玻璃的外观没有发生变化,但 3<sup>#</sup> 玻璃经过加压 4 kV 并在  $280^\circ\text{C}$  下保持 1 h 后,外观出现失透现象,这是因为在强电场作用下玻璃体内的阳离子(如  $\text{Na}^+$ )向阴极迁移,导致了玻璃的分相发生,形成富  $\text{SiO}_2$  相和富  $\text{B}_2\text{O}_3$  相。在  $575^\circ\text{C}$  和  $640^\circ\text{C}$  条件下热处理后,4<sup>#</sup> 和 5<sup>#</sup> 玻璃在光线下呈现浅蓝色,说明玻璃已发生分相;而在  $680^\circ\text{C}$  条件下,6<sup>#</sup> 玻璃变成不透明,由 XRD 结果可知析出了  $\alpha$ -方石英。超声酸处理后,7<sup>#</sup> 玻璃出现失

透现象。

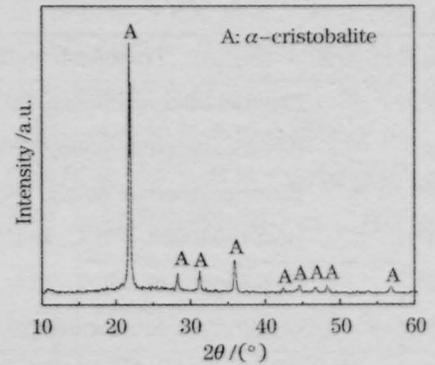


图 4 经  $680^\circ\text{C}$  热处理 18 h 后玻璃(6<sup>#</sup>)的表面 XRD 图  
Fig.4 Surface XRD patterns of the crystallized glass (6<sup>#</sup>) induced by heat treatment at  $680^\circ\text{C}$  for 18 h

表 1 中列出了若干玻璃的处理方法及相应的最大二次谐波强度。在电场/温度场极化中,温度场恒定( $280^\circ\text{C}$ ),电场强度越大,极化时间越长,SH 信号越强。这与前人在其它玻璃体系中所报道的结果是一致的<sup>[11,12]</sup>。图 5 为原始玻璃和若干经过处理后玻璃的 Maker 条纹图。由图 5(a)可知,原始玻璃在较大范围内均无 SH 信号。由图 5(b)可知,玻璃在部分角度范围出现了较强的 SH 信号,这是由于在强电场作用下,一方面  $\text{Na}^+$  或  $\text{H}^+$  迁移,在阳极附近产生

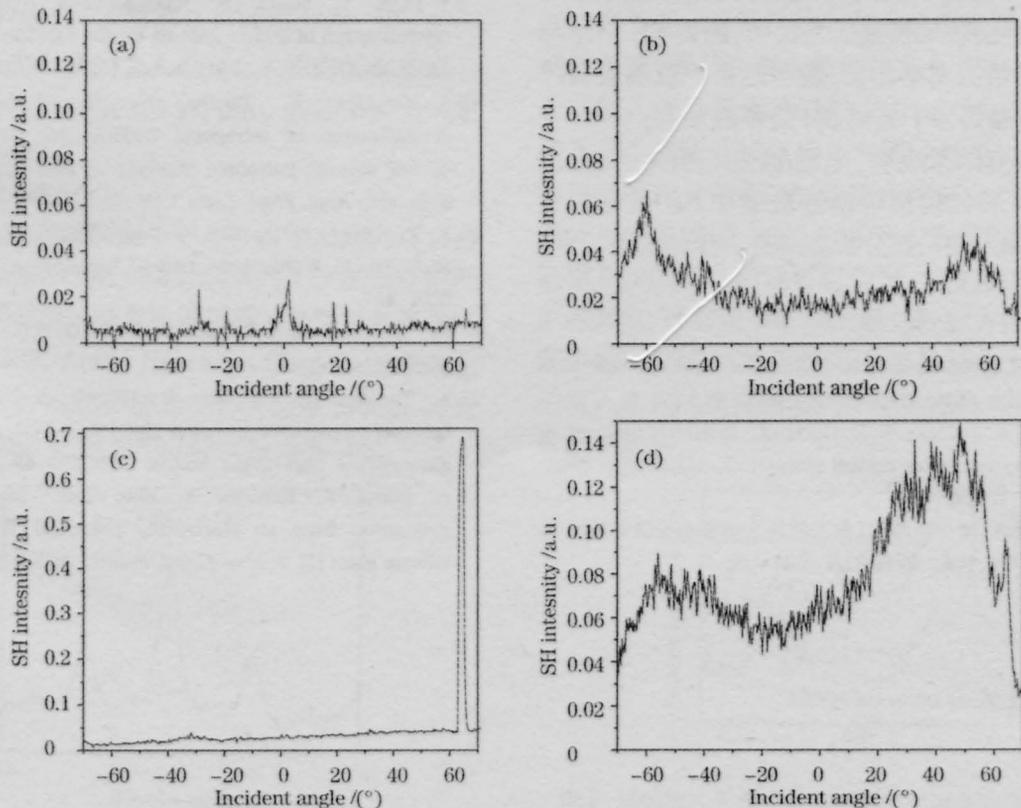


图 5 若干玻璃的 Maker 条纹图。(a) 原始玻璃;(b) 3<sup>#</sup> 玻璃;(c) 5<sup>#</sup> 玻璃;(d) 7<sup>#</sup> 玻璃

Fig.5 Maker fringe of some glasses. (a) as-prepared glass; (b) 3<sup>#</sup> glass; (c) 5<sup>#</sup> glass; (d) 7<sup>#</sup> glass

表 1 若干玻璃的处理条件及二次谐波强度

Table 1 Treatment conditions and the SH intensity of some glass samples

Glass No.	Treatment conditions	Appearance and maximal SH intensity /a.u.
1 <sup>#</sup>	Electrical/thermal poling, 280 °C, 3 kV, 30 min	Transparent, 0.02±0.02
2 <sup>#</sup>	Electrical/thermal poling, 280 °C, 4 kV, 30 min	Transparent, 0.04±0.02
3 <sup>#</sup>	Electrical/thermal poling, 280 °C, 4 kV, 1 h	Semi-transparent, 0.06±0.02
4 <sup>#</sup>	Heat treatment, 575 °C, 18 h	Transparent, 0
5 <sup>#</sup>	Heat treatment, 640 °C, 18 h	Transparent, 0.65±0.02
7 <sup>#</sup>	Ultrasonic acid treatment (0.1 M HCl)	Semi-transparent, 0.14±0.02

负电滞留,使玻璃表面电压大大下降,形成局域内部直流电场;另一方面促进玻璃分相,诱导结晶,从而产生 SH。而且条纹呈现较好的对称性,在 60°附近(Brewster 角)出现极大值。由图 5(c)可知,玻璃在大部分角度 SH 强度为 0,但在 60°附近有一尖而窄的 SH 峰,这是由于热处理诱导了玻璃体内  $\alpha$ -方石英微晶的团聚或长大,在某一特定角度,诱导了极强的 SH 信号。由图 5(d)可知,玻璃在很宽角度范围出现了较强的 SH 信号,其最大值在 60°附近(Brewster 角)。SH 信号的发生是由于玻璃表面存在的微晶引起的。SH 信号从窄而尖[图 5(c)]转向宽而平缓[图 5(d)],可能是玻璃体内的为  $\alpha$ -方石英晶粒由弥散转向积聚的结果。随后,我们又重新对 7#玻璃进行抛光,玻璃恢复无色透明,测得 SH 信号与图 5(a)中的情况基本相同,说明是由于玻璃表面产生的一层微晶诱导了玻璃 SH 信号的发生。

上述研究结果表明,电场/温度场极化、热处理分相和超声酸处理都可诱导玻璃中 SH 信号的发生,对于其深入的机理分析有待进一步的实验探索。

### 参 考 文 献

- E. M. Vogel, M. J. Weber, D. M. Krol. Nonlinear optical phenomena in glass[J]. *Phys. Chem. Glasses*, 1991, **32**(6): 231-254
- X. F. Wang, X. J. Zhao, S. X. Gu *et al.*. Research progress of second-order nonlinear optical glass[J]. *J. Mater. Sci. Eng.*, 2003, **21**(1):147-152  
王学锋,赵修建,顾少轩等. 二阶非线性光学玻璃的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, **21**(1): 147-152
- X. F. Wang, X. J. Zhao, J. Q. Xue *et al.*. Research progress in third-order nonlinear optical glasses[J]. *Mater. Rev.*, 2003, **17**(1): 27-29 王学锋,赵修建,薛建强等. 三阶非线性光学玻璃研究进展[J]. 材料导报, 2003, **17**(1): 27-29
- U. Osterberg, W. Margulis. Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber[J]. *Opt. Lett.*, 1986, **11**(8):516-518
- R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck. Large second-order nonlinearity in poled fused silica[J]. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(22): 1732-1734
- P. G. Kazansky, A. Kamal, P. St. J. Russell. High second-order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron-beam irradiation[J]. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(9): 1141-1143
- H. Tanaka, M. Yamamoto, Y. Takahashi *et al.*. Crystalline phases and second harmonic intensities in potassium niobium silicate crystallized glasses[J]. *Opt. Mater.*, 2003, **22**: 71-79
- Y. Ding, Y. Miura, S. Nakaoka *et al.*. Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **259**:132-138
- A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao. Poling-induced crystallization of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> and enhancement of optical second-harmonic intensity in BaO-TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> glass system[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(21): 3399-3401
- K. Xie. Study on the Co, Ce Doped High Silica Glasses [D]. Ph.D. Thesis, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, 2001. 45  
谢康. Co, Ce 掺杂高硅氧玻璃的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学博士论文, 2001. 45
- K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao *et al.*. Optical second harmonic generation in poled MgO-ZnO-TeO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **203**: 49-54
- H. Nasu, K. Kurachi, A. Mito *et al.*. Second harmonic generation from an electrically polarized TiO<sub>2</sub>-containing silicate glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, **181**: 83-86