

SiO₂-GeO₂ 薄膜二次谐波产生的 稳定性研究*

徐志凌 杨 鹏 刘丽英 徐 雷 侯占佳 王文澄

(复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

摘 要 利用溶胶-凝胶(sol-gel)方法制备了 SiO₂-GeO₂ 薄膜, 并测量了薄膜样品电场极化后光学二次谐波信号的相对大小和时间弛豫特性。通过对不同衬底材料及不同温度下电场极化薄膜样品二次谐波信号的时间弛豫特性比较, 表明薄膜与衬底之间界面电荷的稳定性受衬底材料体电导率的影响, 从而影响了薄膜样品二次谐波信号的稳定性。

关键词 溶胶-凝胶, SiO₂-GeO₂, 二次谐波产生, 薄膜, 稳定性。

自 1981 年 Sasaki 等人^[1]首次报道了在 SiO₂-GeO₂ 玻璃光纤中观测到倍频现象以来, 一系列的研究表明^[2-4], 经过适当的处理, 本来具有中心对称结构的玻璃材料, 在宏观上也会表现出二阶光学非线性, 这为玻璃材料在集成光学领域的应用展示了广阔的前景。然而, 到目前为止, 对玻璃材料中二阶光学非线性的产生机理, 还没有一个统一的认识。即便是对于研究得十分广泛的块状石英玻璃材料, 其二阶非线性的产生究竟是基于偶极子取向 [$\chi^{(2)}$]^[5] 还是电场诱导克尔效应 [$\chi^{(3)} E_{dc}$]^[6], 仍然存在着争议。但是, 不管是哪一种模型, 都不否认内建电场的形成和保持对二阶非线性的产生起着重要作用。从应用角度看, 光波导将是薄膜材料应用的主要形式。薄膜二阶光学非线性的大小和稳定性, 都将影响光波导的质量。因此, 研究影响薄膜材料二阶光学非线性的各种因素, 有着十分重要的理论和实际意义。为了探求内建电场对玻璃材料二阶光学非线性的影响, 人们采用了各种不同的办法。Mukherjee 等人^[7]研究了块状玻璃材料的极化和弛豫过程, 指出表面电荷的迁移引起了玻璃的退极化过程; Statman 等人^[8]通过叉指电极对平面 SiO₂-GeO₂ 光波导进行极化, 指出波导内部电荷的迁移引起了电场诱导二次谐波信号的衰减; 而 Okada 等人^[9]则在不同衬底上用溅射法制备玻璃薄膜, 利用电晕极化方法研究了薄膜与衬底之间界面电荷层对薄膜二阶非线性的影响。

本文报道利用溶胶-凝胶方法制备 SiO₂-GeO₂ 薄膜, 通过对薄膜样品加热电场极化(简称热极化)后二次谐波信号的研究, 分析了表面电荷层对薄膜内部电场的影响, 并讨论了电荷层的弛豫速率与薄膜二次谐波稳定性的关系。

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

收稿日期: 1999-02-10; 收到修改稿日期: 1999-09-03

1 实 验

1) 样品制备。采用溶胶-凝胶方法制备样品过程如下: 将正硅酸乙酯(TEOS)、正锆酸乙酯分别溶于适量乙醇, 搅拌 5 分钟后将以上两组溶液混合, 搅拌 30 分钟, 再将 0.15 mol/L 盐酸缓慢滴入, 搅拌 2 小时。实验中溶液各组分的物质的量 x 之比为 $x(\text{TEOS}) \cdot x(\text{正锆酸乙酯}) \cdot x(\text{H}_2\text{O}) = 9 : 1 : 30$ 。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。所用衬底有熔融石英玻璃、Pyrex 玻璃、碱石灰玻璃(Soda-Lime 玻璃), 拉膜之前进行超声清洗, 再用丙酮浸泡数小时后用乙醇擦洗干净。拉膜提位速度为 10 cm/min, 膜拉出液面后擦掉一面, 保留另一面。样品在 110°C 环境下真空干燥数小时使其充分固化, 再在 350°C 下烘半小时, 去除有机残留杂质。

2) 极化与测量装置。热极化过程如下: 将样品置于两不锈钢平板电极之间, 膜面与阳极接触, 在温度 $T_{\text{plate}} = 250^\circ\text{C}$ 及电压 $V_{\text{plate}} = 5 \text{ kV}$ 下极化半小时, 然后保持电压使样品缓慢冷却至室温, 最后撤去电压。平板电极极化后的样品, 即可利用图 1 所示装置测量其二次谐波信号。图中, 光源为调 Q Nd:YAG 激光器, 工作波长 1.06 μm , 脉宽 10 ns, 单脉冲能量 7 mJ, 重复频率 10 Hz。光路中格兰棱镜与 $\lambda/2$ 波片的作用是改变出射光束的偏振方向, 透镜 L_1 与 L_2 用于准直。为消除激光起伏带来的误差, 采用双光路测量, 其中第 2 路利用标准石英晶体的二次谐波信号作为参考信号, 玻璃样品置于光路 1 中。光路 1 与光路 2 的出射光经滤光片除去 1.06 μm 基频光, 倍频信号由光电倍增管 PMT_1 与 PMT_2 接收, 经 Boxcar 平均后输入计算机处理。测量时, 入射光与出射光均为 P 偏振光, 样品入射角为 45° 。

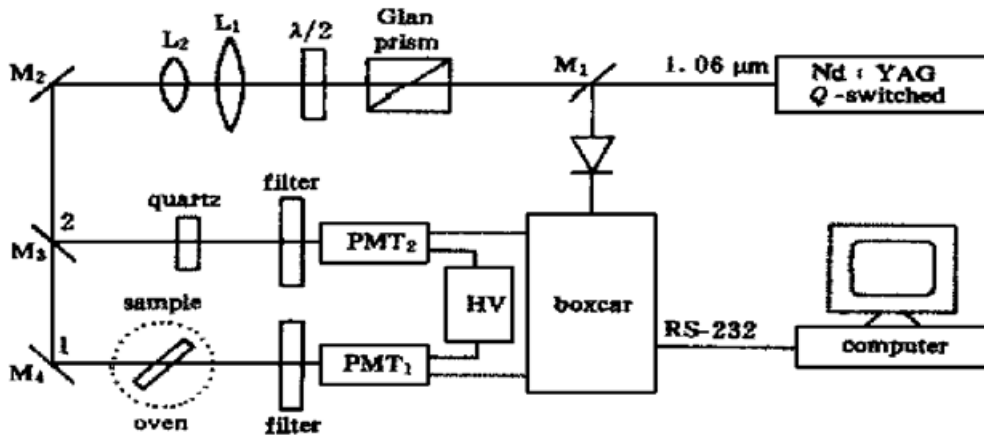


Fig. 1 SHG measurement setup

3) 不同玻璃衬底样品在室温下的时间弛豫特性。实验测量了衬底分别为熔融石英玻璃、Pyrex 玻璃、碱石灰玻璃的 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 薄膜样品 (分别记为样品 A、B、C) 经热极化处理后二次谐波信号的时间弛豫, 如图 2 所示, 其中样品 C 极化后二次谐波信号较小, 且衰减很快, 因此, 只测量了较短时间内的弛豫过程。可以用指数衰减函数对弛豫过程进行拟合, 求出弛豫时间常数 τ 。表 1 列出了不同样品的 τ , 同时还列出了室温下不同衬底玻璃材料的电阻率 $\rho^{[10]}$ 以及各样品二次

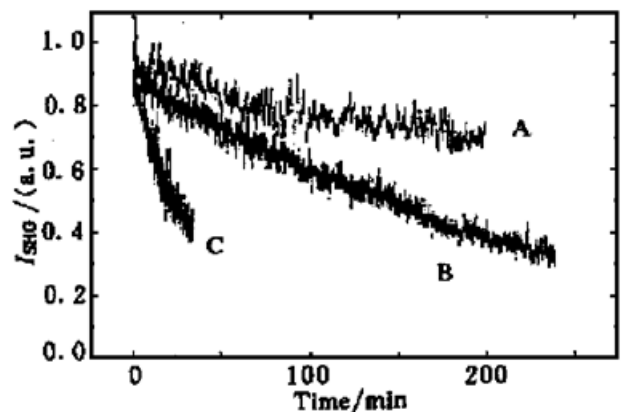


Fig. 2 A typical experimental result of SHG decay of thermally poled $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ film

谐波信号的相对大小。

Table 1 Comparison among different samples

sample	A	B	C
time constant τ /min.	561	298	14
resistivity $\rho/\Omega \cdot \text{cm}$	$> 10^{17}$	10^{15}	10^{12}
SHG intensity/(a. u.)	123	223	1.6

4) Pyrex 玻璃衬底样品在不同温度下的时间弛豫特性。为了实时测量样品在不同温度下的时间弛豫特性,本实验中改用如下极化装置:将样品置于一带小孔的金属薄片之上,金属片作为阴极,阳极为针状钨丝,距样品膜面约 1 cm。基频光先后通过样品及金属片上的小孔,如图 3 所示。样品与电极均置于一电炉之内,可以随时控制极化温度。先将样品加热至某一温度,然后保持此温度,加上电晕极化电压(本实验中 $V = 7 \text{ kV}$)。等极化稳定后,撤去电场,开始实时观测二次谐波的衰减。同样,通过对弛豫曲线的拟合,可以得出时间常数 τ ,图 4 给出了 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 的对应关系。

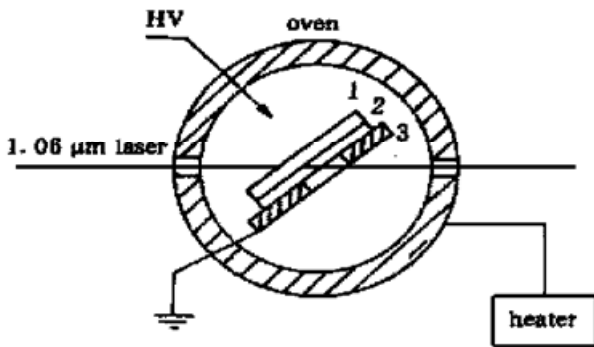


Fig. 3 Schematic diagram of corona poling
1: film; 2: substrate; 3: electrode

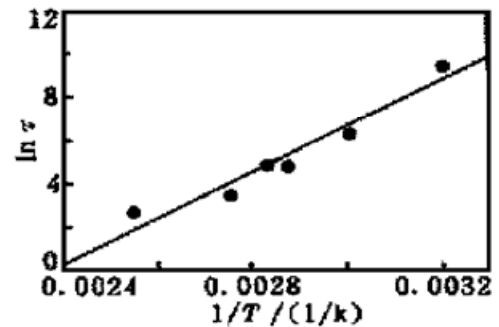


Fig. 4 Temperature dependence of time constant of the decay of SHG signal in corona poled SiO_2 - GeO_2 films. ($V_{\text{poling}} = 7 \text{ kV}$)

2 分析与讨论

Okada 等人认为^[9],在极化过程中,薄膜与衬底的交界面附近会贮存大量的空间电荷。由于这些空间电荷的存在,其附近会产生很强的内建电场,使薄膜受到极化,从而表现出二阶光学非线性。目前尚不清楚二阶光学非线性产生的具体机制究竟是由于偶极子取向还是电场诱导三阶效应,但是,正如前所述,这两种机制都与存在内建电场有关,因此,内建电场的稳定性,会在很大程度上影响材料的二阶光学非线性。

由于衬底玻璃不是严格意义上的绝缘体,它本身具有一定的导电性,因此,随着时间的推移,贮存在薄膜与衬底界面之间的空间电荷会逐渐释放,导致内建电场的减弱,从而引起薄膜二次谐波信号的弛豫。

对于不同的衬底玻璃,其电阻率有着较大的差异。碱石灰玻璃中含有大量的 Na^+ 、 Ca^{2+} 及其它杂质,电阻率较小,因此,界面电荷可以较容易地通过衬底被释放掉。熔融石英玻璃则是一种较好的绝缘体,因此,界面电荷不容易被释放,从而对应的薄膜二阶非线性十分稳定。Pyrex 玻璃的电阻率在以上两者之间,因此,不难理解样品 B 的稳定性在样品 A 与样品

C 之间, 如表 1 所示。Okada 等人只测量了衬底分别为碱石灰玻璃与 Pyrex 玻璃的两种薄膜样品的弛豫过程, 也给出了类似的结果。值得指出的是, 他们的薄膜样品是通过溅射法制得的, 而本工作的样品是通过溶胶-凝胶方法制得的。

对于同样的衬底玻璃, 其电阻率会随着温度的变化而发生改变。一般而言, 温度升高时, 玻璃材料的电阻率会减小, 界面电荷的释放加快, 因此, 相应的二次谐波的弛豫速率会增大。Arrhenius 方程较好地描述了这一关系^[11]:

$$\tau = \beta \exp(E_a/kT)$$

式中 β 为常数。通过对 $\ln \tau - 1/T$ 的线性拟合(如图 4 所示), 可以算出衬底玻璃的活化能 $E_a \approx 0.92 \text{ eV}$ 。

按照前面提出的界面电荷通过衬底释放的模型, 这一活化能反映了衬底玻璃材料内部参与导电的离子的输运特性。我们注意到, 本实验测得的活化能 0.92 eV 要小于 Mukherjee 等人^[7]报道的闭路情况下对熔融石英玻璃测得的数值 1.1 eV 。如果考虑到 Pyrex 玻璃的导电性能强于熔融石英玻璃, 则不难理解这一差别。

至于表 1 中给出的各样品二次谐波信号的相对大小, 可以定性地解释如下: 对于衬底体电阻率较小的样品, 在极化过程中, 界面电荷不能稳定地存在, 因此, 影响了极化效果。相反, 衬底体电阻率越大, 越有可能在极化过程中形成稳定的电荷层, 从而获得较好的极化效果。但衬底体电阻率太大时, 加在薄膜上的极化电压较小, 也会影响极化效果。

通过以上的分析可知, 玻璃薄膜光波导的衬底材料的体电阻率对光波导的二阶光学非线性有较大的影响。为了使薄膜光波导获得较好的极化效果和较好的稳定性, 应该考虑衬底材料的体电阻率。在不影响薄膜光波导其它特性的前提下, 尽可能选择体电阻率适当的材料作为衬底, 有利于使薄膜光波导获得较好的性能。

结 论 综上所述, 利用溶胶-凝胶方法制备了 SiO₂-GeO₂ 薄膜, 测量了薄膜样品极化后二次谐波的相对大小和时间弛豫特性。对于不同材料的玻璃衬底, 由于其体电阻率不同, 因此, 薄膜与衬底之间界面电荷的释放速率不同, 从而影响了薄膜样品二次谐波的稳定性。对于相同材料的玻璃衬底, 在不同的温度下, 其体电阻率也不相同, 同样地, 也会通过对界面电荷释放速率的影响, 使样品的二次谐波表现出不同的弛豫特性。本文所得到的上述结论, 是设计和制备光波导时应该考虑的重要因素之一。另外, 通过不同温度下二次谐波信号弛豫速率拟合得出的衬底材料的活化能, 对研究衬底材料的电输运特性也有一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] Sasaki Y, Ohmori Y. Phase-matched sum-frequency light generation in optical fibers. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **39**(6): 466~ 468
- [2] Österberg U, Margulis W. Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. *Opt. Lett.*, 1986, **11**(8): 516~ 518
- [3] Myers R A, Mukherjee N, Brueck S R J. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(22): 1732~ 1734
- [4] Nasu H, Okamoto H, Kurachi K *et al.*. Second-harmonic generation from electrically poled SiO₂ glasses: Effects of OH concentration, defects, and poling conditions. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1995, **12**(4): 644~ 649

- [5] Calvez A Le, Freysz E, Ducasse A. Experimental study of the origin of the second-order nonlinearities induced in thermally poled fused silica. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(20) : 1547~ 1549
- [6] Kazansky P G, St J Russel P. Thermally poled glass: Frozen-in electric field or oriented dipoles. *Opt. Commun.*, 1994, **110**(5/6) : 611~ 614
- [7] Mukherjee N, Myers R A, Brueck S R J. Dynamics of second-harmonic generation in fused silica. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(4) : 665~ 669
- [8] Statman D, Georges III J A. Charge dynamics and poling in glass waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(2) : 654~ 661
- [9] Okada A, Ishii K, Mito K *et al.*. Second-order optical nonlinearity in corona-poled glass films. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(1) : 531~ 535
- [10] Chen J I, Marturunkakul S, Li L *et al.*. Dipolar relaxation in a second-order nonlinear optical interpenetrating polymer network. *Macromolecules*, 1993, (26) : 7379~ 7381
- [11] Condon E U, Odishaw H. Hand book of physics (second edition), New York: McGraw-Hill Book Company, 1958. 8~ 90

SHG Stability of Thermally Poled SiO₂-GeO₂ Films

Xu Zhiling Yang Peng Liu Liying Xu Lei
Hou Zhanjia Wang Wencheng

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 10 February 1999; revised 3 September 1999)

Abstract Sol-gel method was used to prepare SiO₂-GeO₂ films. The relative intensity of second-harmonic generation(SHG) signals of the thermally poled films and their relaxations were measured. By comparing the decay of second-harmonic generation of the films with different substrates and under different temperatures, it is shown than the stability of charge near the interface between the film and substrate is influenced by the bulk electric resistance of the substrate, and this charge character consequently influences the SHG stability of the film.

Key words sol-gel, SiO₂-GeO₂, second-harmonic generation, film, stability.