

文章编号 : 0253-2239(2001)06-0683-04

电子束辐射下 Ge-As-S 硫系玻璃的二阶非线性光学效应

刘启明¹⁾²⁾ 赵修建¹⁾ 干福熹²⁾

(1), 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)
(2), 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 通过 Maker 条纹测试方法, 在电子束辐射下的 Ge-As-S 硫系玻璃中, 观察到明显的二阶非线性光学效应, 并讨论了该效应的机理。通过 Maker 条纹图可以看出, 二次谐波强度的大小主要与加速电压的大小有关, 并在 $\pm(50^\circ \sim 60^\circ)$ 入射角时出现最大值。

关键词: Ge-As-S 硫系玻璃; 电子束辐射; 二阶非线性光学效应; 四波混频

中图分类号: TQ171.1⁺:O437 文献标识码: A

1 引 言

从宏观角度来讲, 玻璃是各向同性的, 具有反演对称中心。具有反演对称中心的介质, 偶阶非线性电极化率应为零^[1], 理论上玻璃中是不会出现二阶非线性光学效应的, 只有压电和铁电晶体才会出现这种效应。然而, 80 年代人们先后在激光诱导的 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃光纤中和强电极化的 SiO_2 块体玻璃中观察到了二次谐波产生现象。玻璃中的这一现象, 引起了各国学者极大的关注。由于玻璃作为二阶非线性光学材料具有一系列的优点, 最近几年, 在这方面进行了许多有益的探索性的研究, 并取得了一定的进展。从目前来看, 主要有三种方法用以在玻璃中产生二次谐波效应: 电场/温度场极化法(又称为强电极化法)、激光诱导法和电子束辐射法。从研究的玻璃体系来看, 主要集中于氧化物玻璃, 如石英玻璃、碲酸盐玻璃、含 Ti 或 Pb 的碱硅酸盐玻璃及微晶掺杂玻璃等。对非氧化物玻璃的二阶非线性光学效应的研究, 目前尚未见有报道。就目前研究的现状, 对玻璃中二次谐波效应产生的机理仍没有统一的看法, 各国学者只是针对不同的极化方法、不同的玻璃体系提出不同的观点, 但仅限于定性的解释。另外, 如何有效地提高玻璃的二阶非线性光学系数也是迫切需要解决的问题。本文对 Ge-As-S 硫系玻璃的光学二次谐波特性及其机理进行了研究, 试图找到一种新型的二阶非线性光学材料。

2 实 验

2.1 玻璃样品的制备

图 1 所示为 Ge-As-S 体系的玻璃成玻区^[2], 本文选取了表 1 所示三种玻璃组成, 以高纯 5N Ge、5N As 和分析纯的 S 粉为原料, 按设计组成配比称量后置于石英玻璃管中, 抽真空至 0.13 Pa 左右, 熔封石英玻璃管。为了使原料混合均匀, 反应充分, 制样在摇摆炉中进行。由于配料中硫含量较大, 且硫的蒸气压也较大, 为防止管内压力过大而发生爆炸, 在玻璃的熔制过程中, 采取以下措施: 在 450 °C 以前升温速率为 3 °C/min, 并在 450 °C 时恒温 1 小时, 然后再以 7 °C/min 的升温速率升温, 升到 900 °C 开始恒温, 恒温 8 小时后在空气中自然冷却成玻, 用氢氟酸溶掉石英管得到块状玻璃, 用蒸馏水清洗玻璃表面后在干燥箱中干燥 2 小时(120 °C), 然后用砂纸由粗到细仔细磨成 10 mm × 10 mm × 1 mm 的样品, 并进行表面抛光处理, 保证两个大端面严格平行。

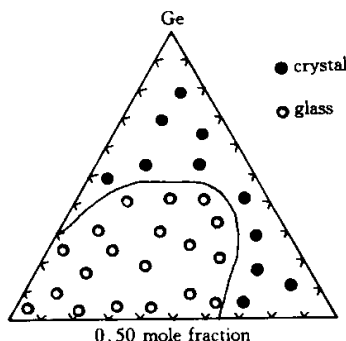


Fig. 1 Glass forming regions of the Ge-As-S system^[2]

Table 1. Poling conditions of samples for SHG measurement and SH intensity of the Ge-As-S system

samples	composition	accelerating voltage /kV	irradiating current /nA	irradiating time /min	SH intensity /a. u.
1 [#]	15Ge·25As·60S	25	3.0	5	0.00057
2 [#] -a	20Ge·25As·55S	30	3.0	5	0.00200
2 [#] -b	same	30	4.0	5	0.00600
2 [#] -c	same	30	2.0	5	0.00180
3 [#]	15Ge·30As·55S	30	2.5	5	0.00270

2.2 玻璃的电子束辐射极化处理

将制得的玻璃薄片样品放在扫描电镜(日本 HITACHI 公司生产 S-570 型 SEM)下,用一定能量的电子束轰击样品表面,使样品极化。

2.3 二阶非线性光学效应的测试

在介质的出射面处二次谐波的强度为:

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{\text{eff}}^2 l^2 I_{\omega}^2}{c^3 n_{2\omega}^2 n_{2\omega} \epsilon_0} \frac{\sin^2(\Delta kl/2)}{(\Delta kl/2)^2}, \quad (1)$$

上式表明 $\Delta k \neq 0$, 即非相位匹配情况下, $I_{2\omega}$ 随 Δkl

的增加而周期性地变化。1962 年, Maker 等人在不能实现相位匹配的倍频效应实验中,发现倍频光强度随样品转动出现近乎周期性的条纹,并称为 Maker 条纹,其结果与(1)式是完全相符的。后来人们就用 Maker 条纹来测试二次谐波强度,即 Maker 条纹法(1)式成为 Maker 条纹法的依据。本文采用 Maker 条纹法测试玻璃在电子束极化后的二次谐波产生性能,测试是在日本京都大学 Maker 条纹测量装置上进行的,实验装置^[3]如图 2 所示。

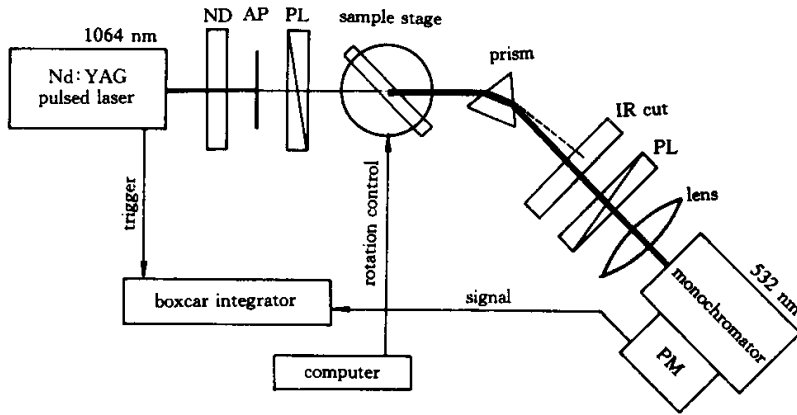


Fig. 2 Schematic illustration of equipment for measurement of optical second-harmonic intensity. The thick and thin lines represent second-harmonic and fundamental waves respectively. The notation of symbols indicated in the figure is as follows. ND: filter; AP: aperture; PL: polarizer; IR cut: filter; PM: photomultiplier; ND: neutral density filter.

其中, Nd:YAG 脉冲激光器作为光源输出基频光,其输出的基频光波长为 1064 nm,脉冲宽度为 10 ns,光束直径为 1 mm。基频光作为入射光通过极化样品后,产生二次谐波,然后通过棱镜将基频光和倍频光分离开,以配有光电倍增器的单色仪探测谐波信号的大小,最后经过盒式激光光度计积分器,用记录仪自动记录。基频光入射角(的大小范围为 $-65^\circ \sim 65^\circ$ 。入射基频光和最后探测到的倍频光的偏振方向均平行于入射面。另外,可在上所述同样条件下测定石英晶片的二次谐波强度作为计算 Ge-As-S 硫系玻璃的二阶非线性光学系数的参考标准。

3 实验结果

采用 Maker 条纹测试方法,我们在电子束辐射

下的 Ge-As-S 硫系玻璃中观察到明显的二阶非线性光学效应,并得到了对称性很好的 Maker 条纹图,如图 3、图 4 所示。比较图 4 中三个结果图可知,在加速电压、辐射时间相同的条件下,随着辐射束流的增大,二次谐波的强度也随着增大。比较图 3 中 1[#] 样品和 3[#] 样品的结果,可以看出 3[#] 样品比 1[#] 样品加速电压仅高 5 kV,而二次谐波强度却是后者的近 5 倍,所以可以认为加速电压是影响二次谐波强度的主要因素,原因可能是加速电压较大时,电子的能量也较大,因此当电子打到玻璃样品上时,电子进入样品的深度也就越深,样品极化的程度也就越大,因而玻璃的二次谐波强度也就越大。

从图 3、图 4 还可以看出,当入射角在 $\pm(50^\circ \sim 60^\circ)$ 时,二次谐波的相对强度出现最大值,这一角度接近布儒斯特角。Kazansky 等人^[4]正是在这一入

射角度下 ,探测到了经电子束辐射极化玻璃中大的二次谐波效应。并且从所测得的 Maker 条纹图上

可以看出 ,Maker 条纹呈现出很好的对称性 ,得到了比较令人满意的结果。

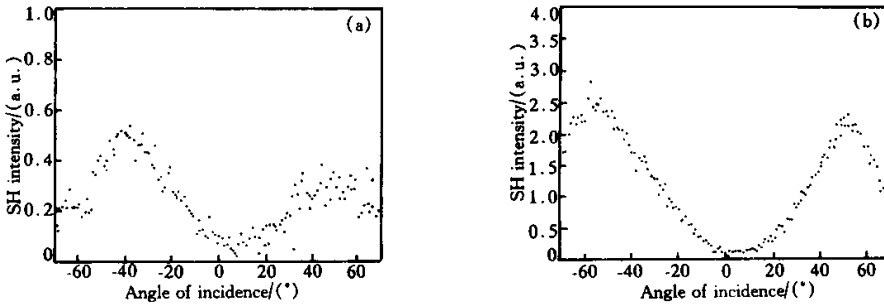


Fig. 3 The Maker fringe of (a) 15Ge·25As·60S(1[#])and (b) 15Ge·30As·55S(3[#])glasses Poling conditions : 1[#] : accelerating voltage 25 kV , irradiating current 3 nA , irradiating time 5 min ; 3[#] : accelerating voltage 30 kV , irradiating current 2.5 nA , irradiating time 5 min

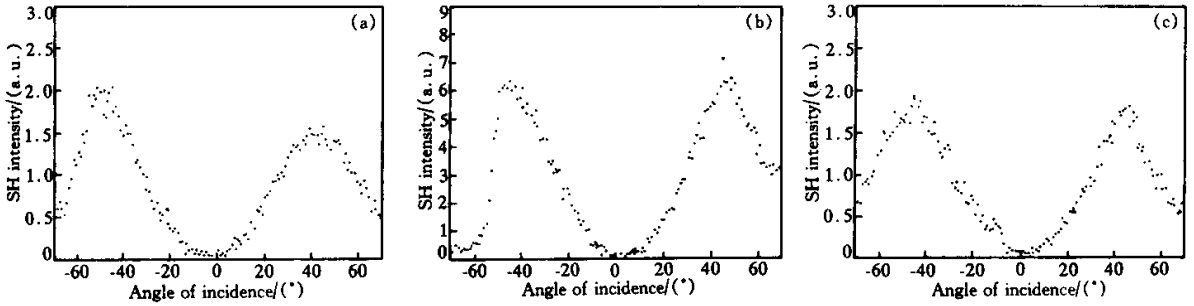


Fig. 4 The Maker fringe of the 20Ge·25As·55S(2[#])glasses Poling conditions : accelerating voltage 30 kV , irradiating current (a) 3 nA ,(b) 4 nA ,(c) 2 nA , irradiating time 5 min

4 分析与讨论

在 Ge-As-S 硫系玻璃中 ,由于 S 与 Ge、As 都是形成二配位形式的极性共价键 ,原子之间都是通过链状形式连接形成网络结构 结构较韧 ,易于发生结构变化。当一定能量的电子束辐射玻璃样品时 ,入射电子和原子的核外电子相碰撞 ,将核外电子激发到空能级或脱离原子核成为二次电子 ,其中一部分二次电子有足够的能量逸出试样表面。由于二次电子能量较低(低于 5 eV) ,它仅在试样表面 10 nm 层内产生。在产生二次电子的过程中 ,入射电子经过多次非弹性散射后 ,其能量损失殆尽 ,不再产生其他效应 ,成为吸收电子^[5]。当电子束辐射玻璃样品时 ,由于入射电子在试样表面产生二次电子 ,形成正电荷区 ,而吸收电子则在试样内部一定深度处形成负电荷区 ,这样在玻璃体内形成了一个内部局域直流电场 ,在这一内部电场的的作用下 ,使 Ge-S 和 Ge-As 极性共价键发生重新排列和组合 ,从而出现一种新的微结构。并且由于 Ge-S 和 Ge-As 的强共价键性 这种场致微结构难以弛豫恢复到原来的状态而能够在较长的时间内稳定存在。正是玻璃中这一微

结构的存在 ,导致了玻璃的极化 ,从而导致玻璃中二阶非线性光学效应的产生。

Ge-As-S 硫系玻璃在一定能量的电子束辐射后二次谐波效应的出现 ,说明在玻璃内部的局域电场 E_{dc} 作用下 ,破坏了玻璃的中心对称性 ,从而导致二阶非线性光学效应的产生。因为任何材料都会出现三阶非线性效应 ,所以 ,可以认为在三阶非线性过程中 ,产生了一个频率为 2ω 的极化强度分量。从本质上讲 ,这是一种特殊的四波混频过程。即作用的三个波为 $\omega_1 = \omega$ 、 $\omega_2 = \omega$ 和 $\omega_3 = 0$ (即内部局域直流电场) ,最多的信号波为 $\omega_s = 2\omega$,描述该过程的三阶非线性电极化强度用张量形式表示为 :

$$P_i^{(3)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(3)}(2\omega, \omega, \omega) E_j(0) E_k(\omega) E_l(\omega), \quad (2)$$

式中的 $\chi^{(3)}$ 为玻璃中内部直流电场和入射强激光场共同作用下产生二次谐波过程的三阶非线性电极化系数。如假设内部直流电场 $E_{dc} = E_j$,将上式与

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 d_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (3)$$

相对比 ,可得到 :

$$d_{il} = \chi^{(3)} E_{dc}. \quad (4)$$

对于玻璃这种光学上各向同性的介质而言^[1], 三阶非线性极化率有 21 个非零元素, 其中只有 3 个是独立的, 这些元素是:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{ijj}^{(3)} = \chi_{kkk}^{(3)}, \quad \chi_{ijj}^{(3)} = \chi_{kkk}^{(3)}, \quad \chi_{ijj}^{(3)} = \chi_{kkk}^{(3)}, \\ \chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} = \chi_{xyxy} + \chi_{xyyx} + \chi_{xyyx} \end{aligned} \right\} (5)$$

其中 i, j, k, l 可为 x, y, z , 另外 $i \neq j$ 且 $k \neq l$ 。若玻璃在频率 $\omega, 2\omega$ 对应的波长 1064 nm 和 532 nm 处是透明的, 即玻璃是无耗的。这时非线性极化率满足 Kleinman 对称性^[6], 那么三阶非线性电极化率张量元素 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 在所有指标 i, j, k, l 对易下是不变的。由此得到:

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = 3\chi_{xyxy}^{(3)} = 3\chi_{xyyx}^{(3)} = 3\chi_{xyyx}^{(3)}, \quad (6)$$

这时, 仅有一个独立的非零元素。在(5)式和(6)式所示的条件下, 同时假定 $E_j = E_z = E_{dc}$, 即内部直流电场的方向与 z 轴(基频波垂直入射方向)平行, 则可推导出二阶非线性系数 d_{il} 的矩阵表达式中也仅有一个独立的非零元素, 即可表示为:

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

其中 $d_{33} = 3d_{31}$ 。由于测试条件的限制, 本文中有效非线性系数的定量计算还有一定的困难。

结论 通过对 Ge-As-S 硫系玻璃进行电子束辐射,

研究其二阶非线性光学效应, 得到如下结论:

1) 由 Maker 条纹测试表明, 经过电子束辐射, 在 Ge-As-S 硫系玻璃中出现明显的二次谐波效应, 这是首次在非氧化物玻璃中观察到二次谐波效应。

2) 采用相同的加速电压和辐射时间, 二次谐波强度随着束流的增大而增大。

3) 电子束辐射导致 Ge-As-S 硫系玻璃中二次谐波效应的产生可能是在电子束的辐射下, 由于二次电子的发射和吸收电子的存在, 在玻璃中形成内部局域电场, 从而形成新的微结构, 这种场致微结构难以弛豫恢复到原来的状态并能在较长时间内稳定存在而导致玻璃的极化, 从而导致玻璃中二阶非线性光学效应的发生。

参 考 文 献

- [1] 过己吉主编. 非线性光学. 西安: 西北电讯工程学院出版社, 1986. 182~190
- [2] Borisova Z U, George J, Akashkv U. *Glassy Semiconductors*, New York: Plenum Press, 1981. 17~18
- [3] Tanaka K, Narazaki A, Hirao K *et al.*. Poling temperature dependence of optical second-harmonic intensity of MgO-ZnO-TeO₂ glasses. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(7) 3798~3800
- [4] Kazansky P G, Dong L, Russell P S J. High second-order nonlinearities in poled silicate fibers. *Opt. Lett.*, 1993, **16**(9) 693~697
- [5] 杨南如主编. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993. 108~116
- [6] 方俊鑫, 陆 栋 主编. 固体物理. 上海: 上海科学出版社, 1981. 151~173

Second Order Nonlinear Optical Effect in Ge-As-S System under the Electron-Beam Irradiation

Liu Qiming¹⁾²⁾ Zhao Xiujian¹⁾ Gan Fuxi²⁾

- (1), State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070
- (2), Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

(Received 16 December 1999; revised 28 May 2000)

Abstract: The method of Maker fringes was used and the second order nonlinear optical effect was observed in the electron-beam irradiated Ge-As-S glasses. The mechanism of this effect was discussed. It's shown from the Maker fringes that the second harmonic intensity is strongly related to accelerating voltage, which gets a peak when the incidence of angle is $\pm(50^\circ \sim 60^\circ)$.

Key words: Ge-As-S chalcogenide glass; electron-beam irradiation; second order nonlinear optical effect; four-wave mixing frequency