

文章编号: 0253-2239(2007)11-2070-5

GeS₂-Ga₂S₃-CdS 透明表面微晶玻璃的 二阶非线性光学效应*

顾少轩^{1,2} 胡海平¹ 赵修建¹

(¹ 武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)
(² 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 采用热诱导法制备了 GeS₂-Ga₂S₃-CdS 硫系微晶玻璃, X 射线衍射 (XRD)、透射光谱、扫描电子显微镜 (SEM) 测试结果表明, 获得了含 CdGa₂S₄ 微晶的透明表面微晶玻璃。采用 Maker 条纹法研究了微晶玻璃的二次谐波 (SHG) 效应, 结果表明玻璃中的 CdGa₂S₄ 微晶诱导了二次谐波效应的产生。CdGa₂S₄ 微晶在玻璃表面择优生长时, 破坏玻璃的各向同性, 可获得两个包络的 Maker 条纹, 且入射角在 ±(35°~50°) 左右时, 二次谐波的相对强度出现最大值, 二阶非线性强度最大可为 α-石英单晶的 8 倍; CdGa₂S₄ 微晶在玻璃表面无择优生长时, 由于玻璃表面较大的 CdGa₂S₄ 晶粒的散射作用, 只能获得一个包络的 Maker 条纹, 即入射角为 0° 时, 二次谐波的相对强度出现最大值。

关键词: 光学材料; 硫系玻璃; CdGa₂S₄ 微晶; 二阶非线性光学效应; 热诱导; Maker 条纹

中图分类号: TQ171.1; O437 文献标识码: A

Second Harmonic Generation of GeS₂-Ga₂S₃-CdS Chalcogenide Transparent Surface Crystallized Glasses

Gu Shaoxuan^{1,2} Hu Haiping¹ Zhao Xiujian¹

(¹ Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)
(² School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Chalcogenide glass of GeS₂-Ga₂S₃-CdS system was prepared by heat inducing. The results of X-ray diffraction (XRD), transmission spectrum and scanning electron microscope (SEM) showed that transparent surface microcrystal glass containing CdGa₂S₄ has been gained. The second harmonic generation (SHG) effect of the microcrystal glass was studied by Maker-fringe technique, and the result indicated that CdGa₂S₄ in the glass induced the occurrence of SHG effect. The isotropy of the glass was broken when CdGa₂S₄ was growing preferentially on the surface of the microcrystal glass, and two enveloping Maker-fringes were obtained. And the maximum of relative second harmonic (SH) intensities appeared at incidence angle around ±(35°~50°) which was 8 times as that of α-quartz single crystal. When CdGa₂S₄ was growing non-preferentially on the surface of the microcrystal glass, only one enveloping Maker-fringe was obtained because of the strong scattering from CdGa₂S₄ grains. That is the maximum relative SHG intensities which appeared at incidence angle of 0.

Key words: optical materials; chalcogenide glasses; CdGa₂S₄ crystallized; second-harmonic generation (SHG); heat-treated; Maker fringe

1 引 言

自从 1986 年 U. Osterberg 等^[1] 在 GeO₂-SiO₂

玻璃光纤中观察到了激光诱导极化的二次谐波 (Second harmonic generation, SHG) 现象以来, 玻

* 国家自然科学基金 (50125205) 和硅酸盐材料工程教育部重点实验室 (武汉理工大学) 开放基金 (SYSJJ2005-13) 资助课题。

作者简介: 顾少轩 (1967-), 女, 吉林人, 副教授, 主要从事硫系玻璃的制备及其非线性光学效应方面的研究。

E-mail: gsx@whut.edu.cn

收稿日期: 2007-01-19; 收到修改稿日期: 2007-04-30

璃中的二次谐波现象引起了各国学者极大的关注^[2,3]。人们采用电场-温度场极化^[2,4,5]、激光诱导极化^[1,6]、电晕极化^[7]、电子束极化^[8]、紫外激励^[9]等诱导玻璃产生二阶非线性光学效应,但是,这些极化方法存在操作复杂、设备投资大、不易控制等不足,将在今后的实际应用中受到限制^[10]。

为此,人们开始探索其它的极化方法。1999年 Takahashi 等^[11]在热诱导的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 玻璃中,获得了非线性光学晶体—— LaBGeO_5 微晶,并观察到 LaBGeO_5 微晶诱导的二次谐波效应。由于热诱导极化方法简单易行,通过控制热处理工艺制度,即可控制微晶的种类、尺寸、形貌、分布,又可保障玻璃的透射率,提高玻璃的强度,受到人们的关注。目前,从研究的玻璃体系来看,主要集中在氧化物体系,如 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 体系玻璃^[12]、 $\text{Li}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 体系玻璃^[13]、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系玻璃^[14]、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$ 体系玻璃^[15]等。

硫系玻璃与一般氧化物玻璃相比,由于结构较韧,化学键通常为定向的共价键,通过热处理易于产生微晶,且硫系玻璃多为半导体,具备优良的全光学装置所必需的综合品质^[16]。本文采用热诱导的方法制备了 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ 硫系微晶玻璃,并研究了硫系微晶玻璃光学二次谐波特性及其产生机理。

2 实 验

在玻璃的成玻区中^[17],选取 $70\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CdS}$ (摩尔比)的玻璃组成,以高纯 5N Ge 粒、5N Ga 粒、5N S 粉和化学纯的 3N CdS 为原料,按化学计量配比精确计算,用分析天平准确称量后置于清洗干净的石英玻璃管中。装入原料的石英玻璃管抽真空后熔封,置于摇摆炉中加热,以 $1\sim 3\text{ }^\circ\text{C/s}$ 升温速率,升温到 $970\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温,然后开始摇摆,以使原料均匀混合,反应充分进行,恒温 $12\sim 16\text{ h}$ 后,缓慢降温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,停止摇摆并静置 3 h ,在水 ($15\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$) 中淬冷成玻,然后马上置于已经预先升至一定温度的退火炉中退火,以消除玻璃中的内应力。为实现在基质玻璃中析晶,将获得的玻璃切割、抛光成厚 1 mm 、直径 8 mm 的圆片状样品,并且保证样品两端面严格平行,再置于石英玻璃管中,抽真空后熔封,置于精密退火炉中以 $1\sim 3\text{ }^\circ\text{C/s}$ 升温速率升温到略高于玻璃转变温度保温 $6\sim 12\text{ h}$ 后随炉冷却。

玻璃的玻璃转变温度 T_g ($^\circ\text{C}$)是在德国生产的 NETZSCH STA449C 型综合热分析 DSC-TG 仪器上

获得的,用氩气作为保护气,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。玻璃中的微晶由 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试 [型号为 D/max-rB(转靶), Cu-K α] 确定。样品的紫外-可见-近红外吸收光谱用 Shimadzu 公司生产的 UV-1601 分光光度计在室温测得。采用 Hitachi-S-520 型扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM) 观察微晶玻璃中微晶的形貌。

样品的二阶非线性 (SH) 测试采用 Maker 法,在武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室的非线性光学性能测试仪上进行测试的, Nd:YAG 脉冲激光器作为光源,基频光波长为 1064 nm ,脉冲宽度为 10 ns 。以 z 面切割厚 1.11 mm 的 α -石英单晶为参考晶体。

3 结果与讨论

为了获得透明的微晶玻璃,在晶化处理时,需选择合适的析晶温度、保温时间及控制均匀的温度场。图 1 为 $70\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CdS}$ 原始玻璃的差热 (Differential Thermal Analysis, DTA) 曲线。由图可见,玻璃转变温度 T_g 为 $395\text{ }^\circ\text{C}$,析晶起始温度 T_x 为 $475\text{ }^\circ\text{C}$,析晶峰值温度为 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 。玻璃转变温度 T_g 与析晶起始温度 T_x 的温度差值为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,玻璃热稳定性较差,容易析晶,但有利于微晶玻璃的制备。选择略高于玻璃转变温度的三个不同温度 $405\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $415\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $420\text{ }^\circ\text{C}$,保温 $6\sim 12\text{ h}$,对玻璃进行热诱导。

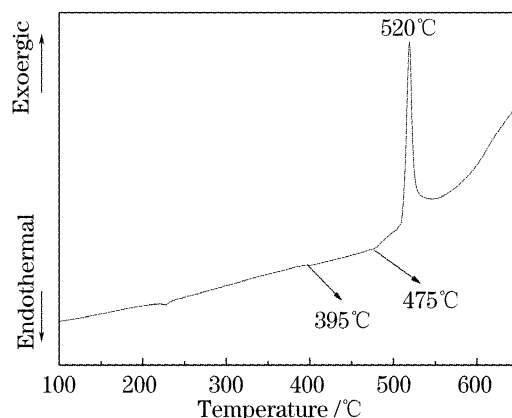


图 1 $70\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CdS}$ 块状玻璃样品的差热曲线
Fig. 1 Differential thermal analysis patterns of the $70\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CdS}$ bulk glass

图 2 是 $70\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CdS}$ 块状玻璃在不同温度下热诱导的 X 射线衍射图谱。由图 2 曲线 a 可见,原始玻璃样品的 X 射线衍射图谱表现为宽化的衍射峰包,没有任何明显的衍射峰出现,因此样品为非晶态物质;由图 2 曲线 b~e 可见,经温度场诱

导的样品的 X 射线衍射图谱表现为尖锐的晶态物质衍射峰叠加在典型非晶态物质的宽化衍射峰包之上,说明体系是部分析晶,查 JCPDF(38-0830)卡片可知,析出的晶态物质是 CdGa_2S_4 ,因此得到微晶相为 CdGa_2S_4 的 $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ 硫系微晶玻璃。

由图 2 曲线 b~c 可见,保持热诱导时间不变, X 射线衍射图谱仅出现(103)晶面的衍射峰,说明此时 CdGa_2S_4 晶体择优取向,随热诱导温度的升高,(103)晶面的衍射峰增强,峰面宽度变窄,结晶程度变好,晶型逐渐趋于完整。但(103)晶面的衍射峰强度较弱,表明晶体尺寸较小。

图 2 曲线 d 中,样品在 420°C 诱导 48 h,(112)(220)(204)(310)(312)(303)等晶面的衍射峰均已出现,但强度较(103)晶面的衍射峰略弱,同时,与图 2 曲线 c 相比,(103)晶面的衍射峰峰面宽度变宽,表明 CdGa_2S_4 晶体择优取向程度变差。各晶面的衍射峰强度仍然较弱,但由于出现多个晶面的衍射峰,说明晶体尺寸较图 2c 略有增加。

图 2 曲线 d~e 中,保持热诱导温度不变,随热诱导时间的延长,(103)晶面的衍射峰强度逐渐减弱, CdGa_2S_4 晶体的特征衍射峰强度逐渐增强,结晶度提高, CdGa_2S_4 晶体长大。(112)(220)(204)等晶面的衍射峰的强度逐渐高于(103)晶面的衍射峰的强度(图 2 曲线 e),并且,各衍射峰无明显择优取向。

图 2 曲线 f 是在 420°C 下经过 6 h 处理的玻璃表面用 CeO_2 粉末抛去 $15\ \mu\text{m}$ 后的 X 射线衍射图谱,图谱表现为非晶态物质典型特征,即宽化的衍射峰包,没有任何明显的特征衍射峰出现,为典型的非晶态物质,表明 CdGa_2S_4 晶体仅仅位于玻璃表面,这是因为玻璃表面缺陷多、束缚小,析晶从玻璃表面开始。

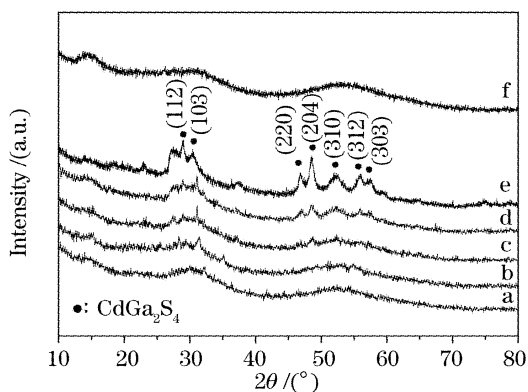


图 2 块状玻璃不同温度下热处理的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the bulk glasses heat-treated at different temperature

图 3 是 $70\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CdS}$ 微晶玻璃的透射光谱。原始玻璃呈浅黄色,在波长 $532\ \text{nm}$ 和 $1064\ \text{nm}$ 处均为透明,随着热诱导温度的升高和时间的增加,由于玻璃中的微晶进一步长大,光散射增强,玻璃在波长 $532\ \text{nm}$ 和 $1064\ \text{nm}$ 处的透过率逐渐降低。 420°C 保温 12 h 时,玻璃略呈乳浊状,表面均匀,透过率降至 45% 左右。

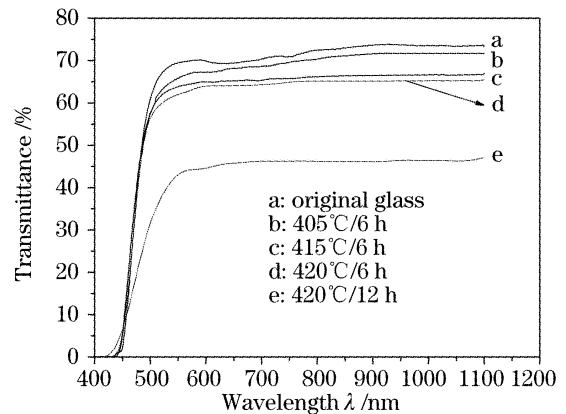


图 3 微晶玻璃的透射光谱

Fig. 3 Optical transmission spectra of the crystallized glasses

图 4 是 $70\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CdS}$ 微晶玻璃的扫描电子显微镜照片。由图 4(a)可见,原始玻璃表面均匀,是典型的玻璃形貌;图 4(b)~图 4(e)中,颜色较深的部分为玻璃基体,玻璃基体中均匀分布的亮点为微晶颗粒,根据 X 射线衍射分析结果可知,亮点为热诱导后制得的 CdGa_2S_4 微晶。由图 4(b)可见,玻璃中形成了少量的 CdGa_2S_4 微晶,微晶大小均匀,玻璃体在其中占有很大的比重,由图 4(b)~图 4(d)可见,随热诱导温度的升高,微晶的数量和尺寸逐渐增加,但晶粒相貌规则,大小均匀,由图 4(d)~图 4(e)可见,随热诱导时间的延长,玻璃相的含量逐渐减少,晶粒尺寸明显增大。扫描电子显微镜测试结果进一步表明,原始玻璃经热诱导后析出了大量的 CdGa_2S_4 微晶。

图 5 是 $70\text{GeS}_2\text{-}15\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CdS}$ 微晶玻璃的 Maker 条纹,图 5(a)是未进行热诱导的原始玻璃的 Maker 条纹。由图可见,在原始玻璃中未观察到二次谐波效应,在热诱导的微晶玻璃中观察到了明显的二次谐波效应。这是因为玻璃本身各向同性,所以在原始玻璃中无二次谐波效应,但玻璃经热诱导后,成为 CdGa_2S_4 微晶和非晶态物质共存的微晶玻璃, CdGa_2S_4 晶体是二阶非线性晶体^[18],玻璃中的 CdGa_2S_4 微晶诱导了二次谐波效应的产生。

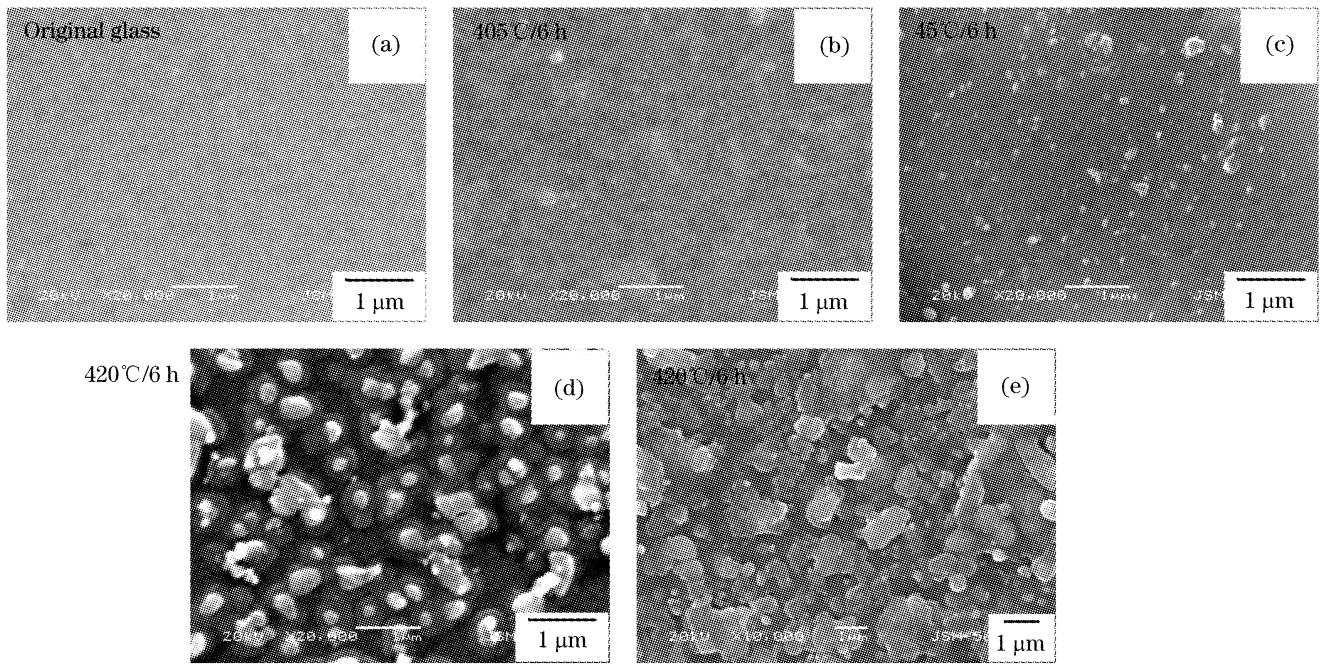


图 4 微晶玻璃的扫描电子显微镜照片

Fig. 4 Scanning electron microscope images of the crystallized glasses

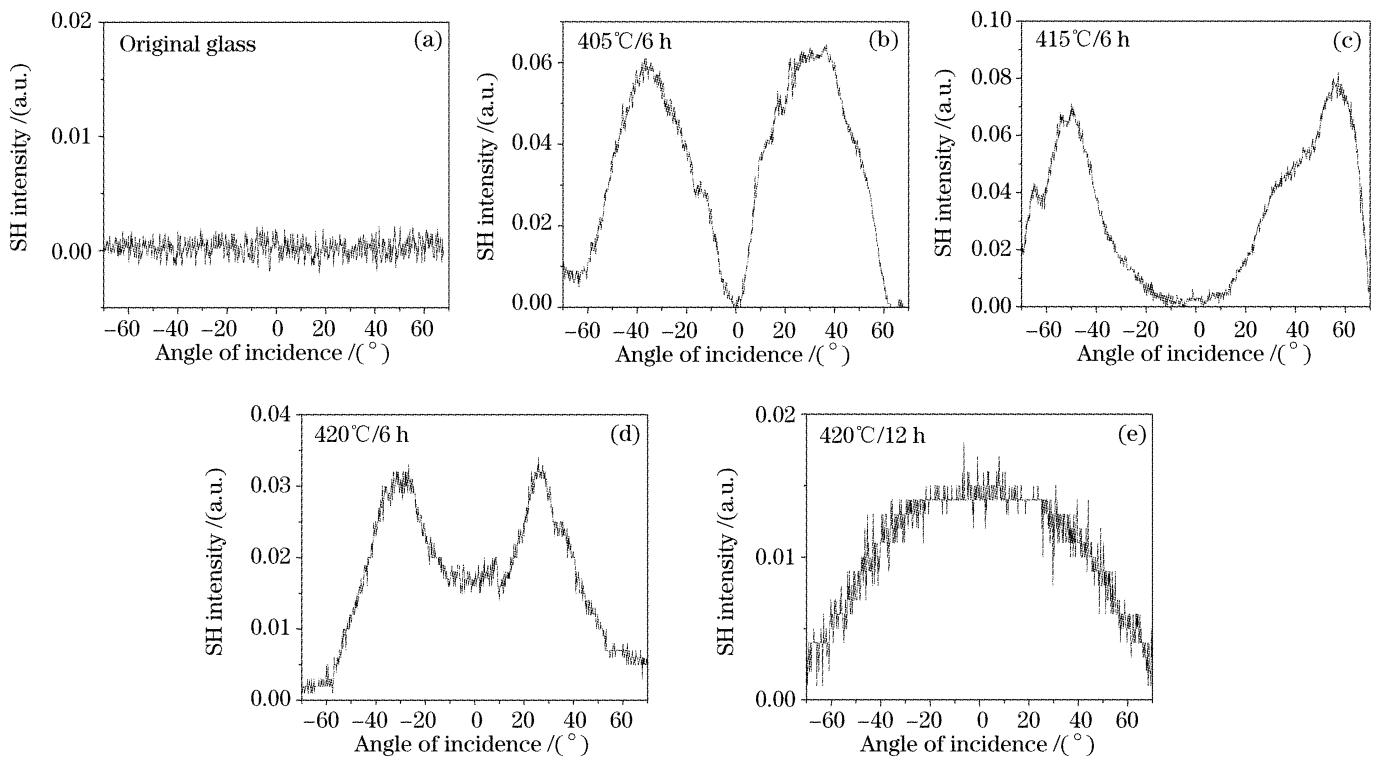


图 5 微晶玻璃的 Maker 条纹

Fig. 5 Maker fringe of the crystallized glasses

由图 5(b)~图 5(d)可见,当热诱导温度分别为 405 °C、415 °C、420 °C,保持热诱导时间 6 h 不变时,得到了对称性较好的具有两个包络的 Maker 条纹:405 °C 处理 6 h 时,入射角在 $\pm 35^\circ$ 左右时,二次谐波的相对强度出现最大值,入射角在 0° 时,二次谐波的相对强度为 0;415 °C 处理 6 h 时,入射角在 $\pm 50^\circ$ 左右时,二次谐波的相对强度出现最大值,入射角在 0° 时,二次谐波的相对强度为 0;420 °C 处理

6 h 时,入射角在 $\pm 35^\circ$ 左右时,二次谐波的相对强度出现最大值,入射角在 0° 时,二次谐波的相对强度不为 0。415 °C 处理 6 h 获得的微晶玻璃的二次谐波的相对强度明显高于 405 °C 处理 6 h、420 °C 处理 6 h 的微晶玻璃。微晶玻璃出现两个包络的 Maker 条纹是因为,根据 X 射线衍射、扫描电子显微镜结果,此时玻璃表面微晶尺寸较小, CdGa_2S_4 微晶在玻璃表面择优取向,在玻璃的表面构建了内建电场,破

坏了玻璃的各向同性,诱导二次谐波效应的产生。415 °C处理 6 h 时微晶玻璃的二次谐波效应最强,约为同等条件下 α -石英单晶二次谐波强度的 8 倍,这是因为此时微晶的择优取向程度最强,玻璃的各向同性破坏最大,并且微晶分布均匀、尺寸适当。420 °C处理 6 h 时,微晶尺寸明显增大,产生的二次谐波被玻璃表面较大的晶粒所散射,入射角越小,散射作用越弱,因此在入射角为 0°时,二次谐波的相对强度不为 0。

当热诱导温度为 420 °C,热诱导时间为 12 h 时,Maker 条纹两个峰值消失,形成全包的 Maker 条纹,即在入射角为 0°时,二次谐波的相对强度出现最大值。这是因为 CdGa_2S_4 晶体是二阶非线性晶体,对入射激光会产生二次谐波效应,所以会接收到倍频信号;由 X 射线衍射、扫描电子显微镜结果知,420°C处理 12h 时,微晶在玻璃表面的择优取向消失,晶粒尺寸明显增大,微晶玻璃两个表面的 CdGa_2S_4 微晶层产生的二次谐波缺乏相干性,不会出现两个峰的干涉条纹;玻璃表面较大的 CdGa_2S_4 晶粒对基频光和倍频光都具有散射作用,入射角越大,散射作用越强,接收到倍频信号越弱,所以入射角在 0°时,二次谐波的相对强度最强;二次谐波的相对强度在入射角为 0°时还与入射角大小有关,入射角越小,产生的倍频光的折射角越小,光电倍增管接收到的倍频信号就越强。

4 结 论

采用热诱导的方法,在 $70\text{GeS}_2-15\text{Ga}_2\text{S}_3-15\text{CdS}$ 玻璃体系中,获得了含 CdGa_2S_4 微晶的透明表面微晶玻璃。Maker 条纹测试结果表明玻璃中的 CdGa_2S_4 微晶诱导了二次谐波效应的产生。 CdGa_2S_4 微晶在玻璃表面择优生长,破坏玻璃的各向同性,可获得两个包络的 Maker 条纹,入射角在 $\pm(35^\circ\sim 50^\circ)$ 左右时,二次谐波的相对强度出现最大值,二阶非线性强度最大可达 α -石英单晶的 8 倍; CdGa_2S_4 微晶在玻璃表面无择优生长时,由于玻璃表面较大的 CdGa_2S_4 晶粒的散射作用,只能获得一个包络的 Maker 条纹,即入射角 0°时,二次谐波的相对强度出现最大值。

参 考 文 献

- 1 U. Osterberg, W. Margulis. Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in glass optical fiber[J]. *Opt. Lett.*, 1986, **11**(8): 516~518
- 2 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
- 3 Yasuhiko Benino, Takumi Fujiwara. Evaluation techniques of optically functional photonics materials[J]. *Bulletin of the Ceramic Society of Japan*, 2002, **37**(2): 95~98
- 4 Gu Saoyuan, Hu Haiping, Guo Haitao *et al.*. Second-order optical nonlinearity of electrical poling in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ chalcogenide glass[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(3): 687~691 (in Chinese)
顾少轩,胡海平,郭海涛等. $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ 硫系玻璃的电致二阶非线性光学效应[J]. *中国激光*, 2006, **33**(3): 687~691
- 5 M. Guignard, V. Nazabal, J. Troles *et al.*. Second-harmonic generation of thermally poled chalcogenide glass[J]. *Opt. Exp.*, 2005, **13**(3): 789~794
- 6 Jinhai Si, Kenji Kitaoka, Tsuneo Mitsuyou *et al.*. Optically encoded second-harmonic generation in germanosilicate glass via a band-to-band excitation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(3): 307~309
- 7 Xu Jiandong, Liu Shutian, Yang Kun *et al.*. Corona poling and second harmonic generation in fused silica[J]. *Chin. J. Lasers*, 1996, **23**(9): 827~831 (in Chinese)
徐建东,刘树田,杨 昆等. 熔融石英的电晕极化及其二次谐波产生[J]. *中国激光*, 1996, **23**(9): 827~831
- 8 Liu Qiming, Zhao Xiujian, Gan Fuxi. Second order nonlinear in Ge-As-S system under the electron beam irradiation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(6): 683~686 (in Chinese)
刘启明,赵修建,干福熹. 电子束辐射下 Ge-As-S 硫系玻璃的二阶非线性光学效应[J]. *光学学报*, 2001, **21**(6): 683~686
- 9 Takumi Fujiwara, Syuji Matsumoto, Motoshi Ohama *et al.*. Origin and properties of second-order optical nonlinearity in ultraviolet-poled $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass[J]. *J. Non. Crystal. Sol.*, 2000, **273**(1~3): 203~208
- 10 Keiji Tanaka. Optical nonlinearity in photonic glasses[J]. *J. Mater. Sci.; Mater. Electron.*, 2005, **16**(10): 633~643
- 11 Y. Takahashi, Y. Benino, V. Dimitrov *et al.*. Transparent surface crystallized glasses with optical nonlinear LaBGeO_5 crystals[J]. *J. Non. Crystal. Sol.*, 1999, **260**(1~2): 155~159
- 12 G. Senthil Murugan, Takenobu Suzuki, Yasutake Ohishi *et al.*. Second-harmonic generation in transparent surface crystallized glasses in the $\text{BO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ system[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(16): 3405~3407
- 13 Yoshihiro Takahashi, Yasuhiko Benino, Takumi Fujiwara *et al.*. New transparent crystallized glasses with optical nonlinear LiBGeO_4 crystal[J]. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2002, **110**(1): 22~26
- 14 Yoshihiro Takahashi, Kenji Kitamura, Yasuhiko Benino *et al.*. Second-order optical nonlinear and luminescent properties of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystallized glass[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(9): 091110-1~091110-3
- 15 Y. Takahashi, K. Saitoh, Y. Benino *et al.*. Formation of $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ phase in $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$ glasses and their optical non-linearities[J]. *J. Non. Crystal. Sol.*, 2004, **345&346**: 412~416
- 16 J. Zarzycki. *Glass and Amorphous Materials* [M]. Gan Fuxi, Hou Lisong transl., Beijing: Science Press, 2001. 330~388 (in Chinese)
J. 扎齐斯基. 玻璃与非晶态材料[M]. 干福熹,侯立松译,北京: 科学出版社, 2001. 330~388
- 17 Xuefeng Wang, Shaoyuan Gu, Jiagou Yu *et al.*. Formation and properties of chalcogenide glasses in the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ system [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **83**(2~3): 284~288
- 18 Marvin J. Weber. *Handbook of Optical Materials* [M]. Berkeley, California: CRC Press LLC. 2003. 218