

显微热极化印刷微结构 SHG 图案钠钙玻璃的研究

杨光¹, 胡大明¹, 杨传范¹, 何晓燕^{1,2*}, Takats Viktor^{3**}¹上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;²上海大学期刊社《电化学能源评论(英文)》编辑部, 上海 200444;³ Institute for Nuclear Research, Hungarian Academy of Sciences, Debrecen 4001, Hungary

摘要 组成与结构呈特定分布的微结构可控印刷是实现小型化、集成化非线性光学器件的关键技术。本工作以镍网为阳极并以钠钙玻璃(SLG)为盖玻片,通过显微热极化工艺印刷出在微米尺度下具有空间和几何可控的二阶非线性光学性能的 SLG。微结构的二次谐波生成(SHG)与显微热极化过程中 SLG 样品、镍网和 SLG 盖玻片之间所形成的阳极夹层的介质阻挡放电(DBD)密切相关。结果表明:DBD 诱导了 SLG 样品和覆盖层中强度呈几何形状分布的内部电场;能量色散 X 射线光谱和 Raman 光谱证实微结构 SHG 图案的产生归因于 SLG 的 Na⁺重新分布和结构重排引起的内部电场。该显微热极化技术适合于制备非线性光学元件。

关键词 材料;显微热极化;二次谐波生成(SHG);介电阻挡放电(DBD);钠钙玻璃(SLG);微结构

中图分类号 O613.5; O613.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1816001

Microstructured SHG Patterns Imprinted on Soda Lime Glass Using Microthermal Poling

Yang Guang¹, Hu Daming¹, Yang Chuanfan¹, He Xiaoyan^{1,2*}, Takats Viktor^{3**}¹ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;² Editorial Office of Electrochemical Energy Reviews, Periodicals Agency of Shanghai University, Shanghai University, Shanghai 200444, China;³ Institute for Nuclear Research, Hungarian Academy of Sciences, Debrecen 4001, Hungary

Abstract Controllable printing of microstructure with specific composition and structure distribution is the key technology to miniaturize and integrate nonlinear optical devices. Spatial and geometry controls of second order nonlinear optical properties at the micrometer scale have been achieved in soda lime glass (SLG) using microthermal poling with nickel mesh as anodes and SLG as cover glass. Microstructured second harmonic generation (SHG) can be correlated to the dielectric barrier discharge (DBD) of a poling sandwich among an SLG sample, a nickel mesh, and a SLG cover. Experimental results show that the DBD induces an internal electric field with a geometrical intensity distribution in the SLG sample and cover. Furthermore, energy dispersive X-ray spectroscopy and Raman spectroscopy reveal that microstructured SHG patterns are attributed to the internal electric field induced by Na⁺ redistribution and structural rearrangement of SLG. Microthermal poling can be used to fabricate nonlinear optical components.

Key words materials; microthermal poling; second harmonic generation (SHG); dielectric barrier discharge (DBD); soda lime glass (SLG); microstructure

OCIS codes 160.2750; 160.4330

收稿日期: 2021-02-08; 修回日期: 2021-03-22; 录用日期: 2021-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(52072231)

通信作者: *jialete592@i.shu.edu.cn; **takats.viktor@atomki.hu

1 引言

在三维微纳米尺度上有望实现线性以及二阶、三阶非线性光学响应的可调谐材料,可被广泛用于制造微纳米尺度光子器件^[1-3]。玻璃具有良好的光学性能和较低的生产成本,是一种很有前途的微光子器件材料。但是,要实现玻璃的二阶非线性(SONL)响应,就必须打破其固有的中心对称结构。热极化是诱导玻璃 SONL 响应的有效方法之一^[4-6],其主要机制为:空间电荷在玻璃阳极表面产生一个与外部电场方向相反的有效宏观静电场。因此,热极化玻璃的 SONL 特性源于电场诱导的二次谐波(EFISH),如 $\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)} E_{\text{stat}}$,其中, $\chi^{(2)}$ 为二阶非线性极化率, $\chi^{(3)}$ 为三阶非线性极化率, E_{stat} 为样品靠近阳极一侧热极化形成的内部静电场。

到目前为止,人们已经对众多玻璃系统进行了热极化改性研究^[1,7],极化后的玻璃需要一个准相位匹配条件才能在微光子器件中实现 SONL 特性。一方面,对具有显微图案银膜的硼磷酸盐铌玻璃(BPN 玻璃)进行热极化改性可以获得微结构的二次谐波生成(SHG)图案^[8]。相比于无显微图案的样品,该 BPN 样品非线性层中所冻结的电场分布发生了变化,电场分量沿垂直和平行于表面的方向分布。前人研究^[2, 9-13]表明,通过显微热极化可以在样品表面形成与阳极表面一样的图案。玻璃的表面形变与显微热极化过程中数量巨大的阳离子空位和结构重排有关。此外,Sokolov 等^[14]创建了一个计算电位和电荷载量(如 Na^+)等值线的模型,该模型显示: Na^+ 的分布受非线性层中电势或电场的影响。但是,他们既未实际测量电势和载流子的分布,也未对显微热极化后的 SHG 图案进行光学性能测试。最近,本课题组以微结构 Si 或氧化铟锡(ITO)作为阳极,对钠钙玻璃(SLG)、BPN 玻璃和掺 Na^+ 的硫系

玻璃进行显微热极化,获得了尺寸可控和性能稳定的微结构 SHG 图案^[15-18]。但本课题组的工作也仅限于获得了与阳极图案一样的微结构 SHG 图案,未对阳极图案以外的微结构的 SHG 性能进行研究。

另一方面,热极化过程总是伴随着介质阻挡放电(DBD)。Siemens^[19]于 1857 年首次提出 DBD 是由绝缘介质阻挡层隔开的两个电极之间的放电现象。DBD 最初被称为无声(听不见的)放电,也被称为生成臭氧放电或局部放电^[20]。然而,由于硅片阳极在可见光区域不透明,在显微热极化过程中难以原位记录 DBD,因此,只有极少关于 DBD 对 SONL 响应影响的报道。本课题组前期的工作表明,DBD 有利于 BPN 玻璃热极化印刷周期性微结构 SHG 图案^[16, 21-22]。

为了进一步厘清 DBD 对有效宏观静电场的影响,笔者设计了特殊的阳极——镍网,并在镍网上覆盖一个 SLG 盖玻片,采用数码相机原位记录了显微热极化过程中氮气等离子体的 DBD;基于显微热极化后获得的微结构 SHG 图案,建立了其与 DBD 的关联性。

2 实验方法

极化三明治的结构示意图如图 1(a)所示,其中间为 SLG(Lames porte-objet,尺寸为 $26 \text{ mm} \times 26 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$),上部为镍网(Goodfellow,孔径为 0.34 nm ,厚度为 0.025 mm ,直径为 0.041 mm),镍网作为阳极,图 1(b)所示。阳极被盖玻片覆盖,该盖玻片的两个表面和一侧都涂有一条细银线(RS 186-3600,银导电漆)。结构的底部是硅片,硅片作为阴极。显微热极化过程:首先在氮气氛围下将样品加热到预定温度 $240 \text{ }^\circ\text{C}$,接着施加 1.8 kV 的直流电压,电压持续施加 30 min ,然后关闭热源,将极化三明治结构冷却至室温,最后关闭直流电源,取出样品。

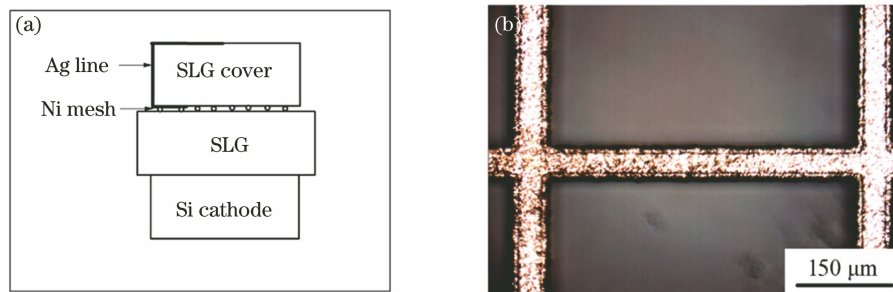


图 1 显微热极化三明治结构示意图和镍网照片。(a)示意图;(b)镍网照片

Fig. 1 Schematic of microthermal poling sandwich and image of Ni mesh. (a) Schematic; (b) image of Ni mesh

采用上海泰明光学仪器有限公司的 HXD-1000TMC/LCD 光学显微镜表征镍网和样品的表面形貌。利用 Nova NanoSEM 450 高分辨场发射扫描电镜(SEM)及其附带的能量色散 X 射线光谱仪(EDS)表征样品的表面形貌及其元素分布。在 20 倍物镜下,采用 D5100 型数码相机原位记录显微热极化过程中氮气等离子体的 DBD。使用波长为 532 nm、以连续激光作为光源的 HR800 型拉曼激光光谱仪检测样品的结构,同时用 Nd:YAG 皮秒激光(波长为 1064 nm)在反射模式下检测微结构的 SHG 图案。为了有效探测而不破坏样品微结构的 SHG 图案,采用具有径向偏振和环形强度的特殊极化转换器(LC polarization converter)将皮秒激光激发成径向偏振的圆环激光。

3 结果与讨论

3.1 微结构的 SHG 图案

图 2(a)显示,在样品和盖玻片表面形成了类似阳极网格的 SHG 图案,而且在网格的每个方格区域内意外且清晰地检测到一个局部增强的微结构 SHG 图案,甚至沿着网格边界线外侧也检测到类似的 SHG 图案。一方面,样品表面每个网格的方格区域内有两个方环[包括网格格线位置, line positions (LPs)]和一个点中心,以及 5 个沿网格边

界 LPs 分布的条纹状 SHG 图案。另一方面,相应盖玻片的方格内有两个方环,网格边界的 LPs 上有两个条纹状 SHG 图案,如图 2(b)所示。此外,将样品和盖玻片的 SHG 图案叠放后可以发现,除了 LPs 外,两者信号的分布相反,如图 2(c)所示。如前所述,以微结构硅为阳极印刷周期性微结构 SHG 图案的机理与极化过程中的放电相关^[16]。接下来,对 DBD 过程进行记录和分析。

3.2 显微热极化过程中的 DBD

曝光开始 15 s 后记录样品、镍网和盖玻片之间氮气等离子体的 DBD,直到其强度达到最大值;之后,鉴于发光强度的急剧减小,将曝光时间增加到 30 s。50 s 时,电压增加至 600 V,极化电流开始增加,DBD 也开始出现,如图 3(a)、(b)所示,边缘效应使得网格线的局部电场增强,发射强度主要覆盖网格 LPs 的两侧^[17]。100 s 时,电压增加至 1400 V,图 3(c)显示放电始于靠近 LPs 的方格内或边界区域内,即微结构 SHG 图案的第一个方环区域;与其他部分相比,LPs 交叉位置处的发射强度相对降低。在 233 s、1550 V 时,放电到达第二个方环,如图 3(d)所示。在 255 s、1800 V 时,放电到达方格中心区域,如图 3(e)所示。同时,放电过程也继续沿网格边界向外扩展。最后,图 3(f)显示放电量和强度减小,甚至在形成内部电场时消失。

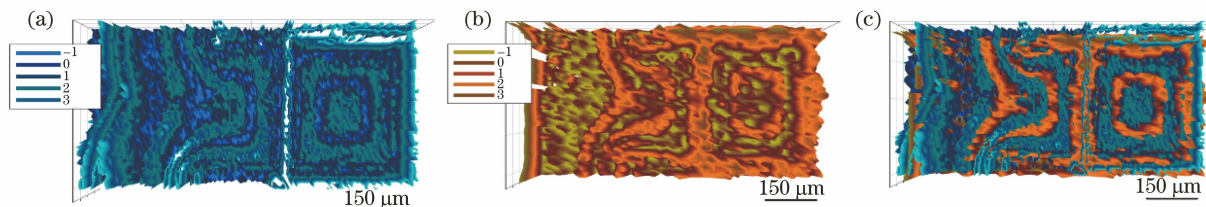


图 2 SHG 图案。(a)在 240 °C、1.8 kV 和氮气氛围下极化 0.5 h 所得 SLG 样品的微结构 SHG 图案; (b) SLG 盖玻片的微结构 SHG 图案; (c)两者 SHG 图案的叠加

Fig. 2 SHG patterns. (a) Microstructured SHG pattern of SLG sample poled at 240 °C and 1.8 kV in N₂ for 0.5 h; (b) microstructured SHG pattern of SLG cover glass; (c) overlapping the sample and the cover glass

一般而言,当微放电 DBD 启动时,其下面的电介质被充电,从而消除了间隙中的电压。当间隙电压低于自持值时,微放电终止。在本实验情况下,DBD 发生在镍网(阳极)和两个 SLG(样品与盖玻片)的阳极夹层之间。DBD 的起始电压约为 600 V,放电过程可以描述为微放电在网格区域内的扩展,即从格线边缘到中心或从网格边界到远离边界的区域,DBD 随着时间推移不连续地增加。极化过程中等离子体发射强度的变化规律与电流强度的变化规律一致。电容耦合和穿过介质阻挡层的微放电

终止后的电场减小区域决定了表面放电的扩展范围^[20]。在该区域以外区域的影响下,当高电场条件达到局部空气击穿时,DBD 会持续进行。这就是为什么随后的微放电会优先在这个区域以外的地方发生。至于 DBD 过程中的电子行为,可以解释如下:

首先,如图 4 所示,在初始 DBD 过程中,由于电极边缘效应对电极局部电场增强的影响^[15],在阳极夹层靠近 LPs 两个边缘处,氮气电离出的电子从方格内或网格边界向 LPs 两侧迁移,而正离子体向样品或盖玻片移动至靠近 LPs 的表面位置

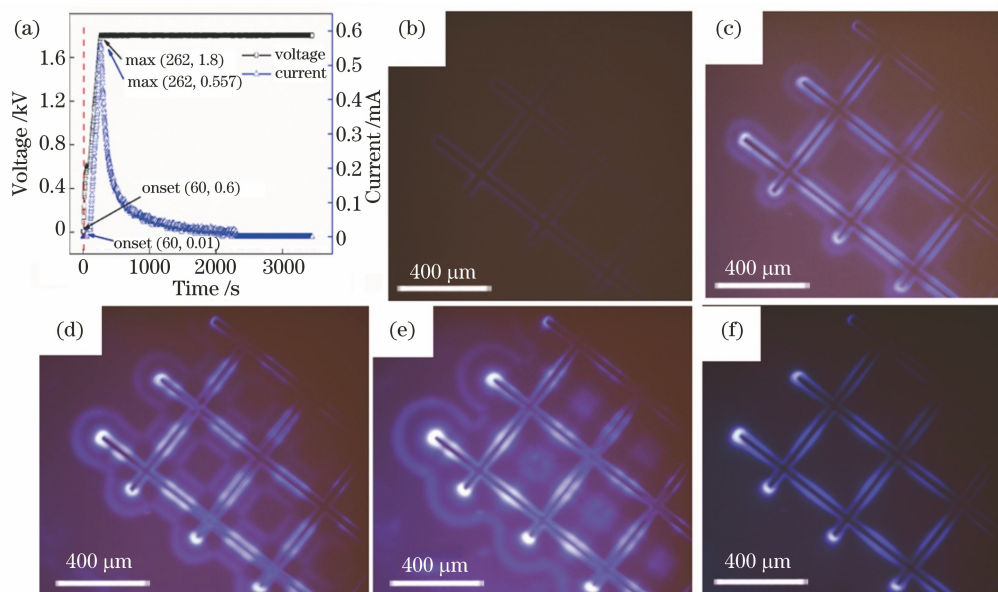


图 3 显微热极化过程电压与电流变化图以及阳极夹层(SLG 样品、网格和 SLG 盖玻片)的原位 DBD 图像。(a)电压与电流随时间的变化图;(b) DBD 开始;(c) DBD 的第一方环;(d) DBD 的第二方环;(e) DBD 的中心点;(f) DBD 饱和后 10 min
Fig. 3 Variation of voltage and current with time and *in situ* DBD images of an anode sandwich overlapping an SLG sample, a mesh and an SLG cover glass recorded during the micro-thermal-poling process. (a) Voltage and current versus time; (b) onset of DBD; (c) first quadrate of DBD; (d) second quadrate of DBD; (e) center of DBD; (f) 10 min after saturation of DBD

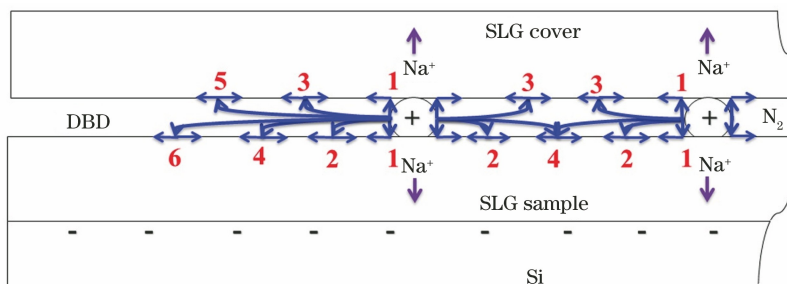


图 4 DBD 机理示意图

Fig. 4 DBD mechanism diagram

1 处。然后,正离子体在靠近 LPs 的玻璃表面与极化层中非桥氧形成的电子($2O^- = O_2 + 2e^-$)相遇。由于此过程涉及高的电荷密度,因此该层被赋予局部增强电场。LPs 周围样品及盖玻片表面的高密度电荷积累使得样品和盖玻片局部区域极化,并使得局部电场降低,因此靠近 LPs 区域的显微放电减少。同时,电荷在样品及盖玻片表面位置 1 处的横向扩散使得靠近位置 1 的电场强度降低,产生一定宽度的内部电场。与盖玻片相比,样品与阴极的接触电位较低,类似的显微放电优先扩展至样品表面 2 处,同时也有一定的横向延伸。之后,DBD 依次扩展至盖玻片上的位置 3 处和 SLG 样品的位置 4 处,直到显微放电扩展到方格中间(位置 4)或网格边界的最大位置(样品位置 6

或盖玻片位置 5)。最后,显微放电的强度饱和、降低,直至放电终止。

3.3 Raman 和 EDS 分析

通过 Raman 和 EDS 测试记录了氮气氛围下 DBD 对样品结构和组成的影响。在图 5(a)所示的 Raman 光谱中,1550 cm^{-1} 处非常尖锐的特征峰归因于 O_2 的 O—O 键,而 3600 cm^{-1} 处宽且弱的特征峰归因于 O—H 键^[22-24]。图 5(b)显示,在两个 LPs 中心处,O—O 键的强度有两个最大值,而在一个方格区域的中心有一个最小值。在一个方格内,O—O 键的相对强度表现出了中间弱两端强的变化规律,并且在 LPs 内部和周围有三个局部极大值和两个局部极小值,这与图 2(a)中 LPs 的微结构 SHG 图案一致。

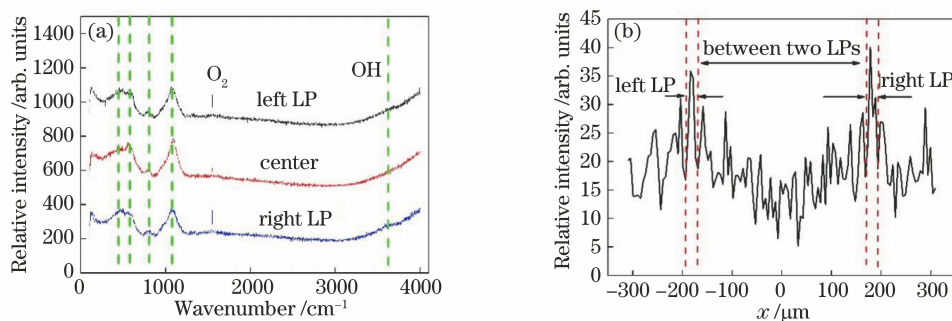


图 5 拉曼光谱。(a) SLG 样品三个位置处的拉曼光谱;(b)方格内 O—O 键相对强度的变化
Fig. 5 Raman spectra. (a) Raman spectra of three positions for SLG sample; (b) variation of relative intensity of O—O bond across a square

图 6(a)、(c)所示的样品表面和盖玻片表面的 Na⁺ 分布显示,在一个方格区域内,Na⁺ 的分布有一个最大值,而 LPs 为最小值。Na⁺ 的分布规律与 O—O 键含量的分布规律相反,但两者均不符合方格内或沿网格边界的微结构 SHG 图案。图 6(b)显示,在垂直于样品 LP 方向上有两个局部极大值和

三个局部极小值,这与图 5(b)中样品 O—O 键强度的分布以及图 6(d)中盖玻片 Na⁺ 含量在网格线位置的分布刚好相反。样品和盖玻片表面 Na⁺ 分布差异与网线形状有关,网线形状不是理想的圆柱形,如图 1(b)所示,所以诱导出了不同的局部电场,从而形成了不同的 Na⁺ 分布。

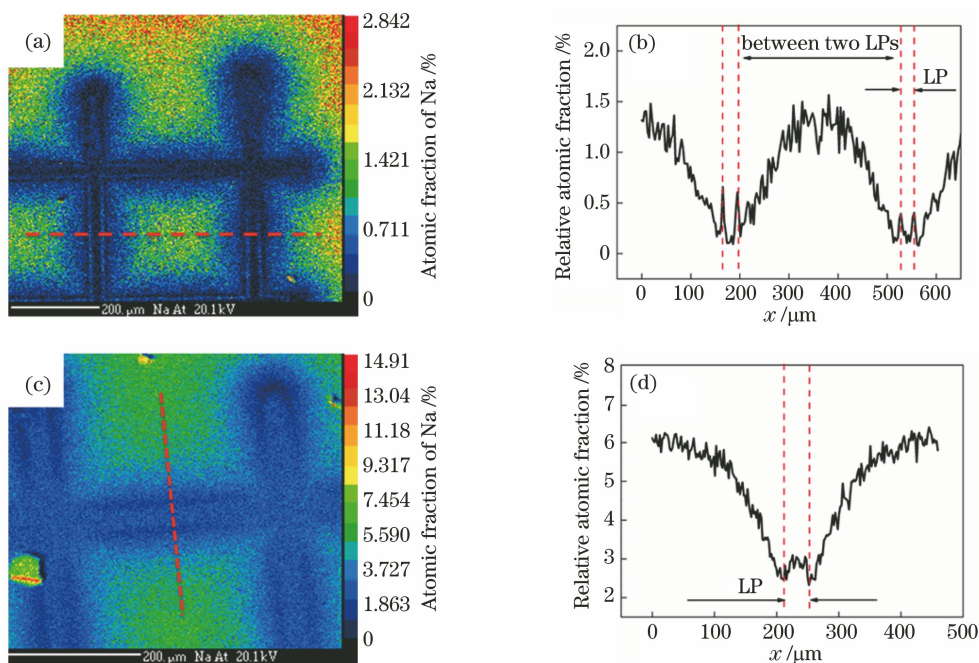


图 6 Na⁺ 分布图。(a)(b)样品表面的 Na⁺ 分布以及 Na⁺ 沿虚线的线性分布;(c)(d)盖玻片表面的 Na⁺ 分布以及 Na⁺ 沿红色虚线的线性分布

Fig. 6 Distribution of Na⁺ ions. (a)(b) Distribution of Na⁺ ions on sample surface and linear distribution of Na⁺ ions along dash line; (c)(d) distribution of Na⁺ ions on cover surface and linear distribution of Na⁺ ions along dash line

4 结 论

本课题组采用显微热极化技术,以镍网为阳极并以 SLG 为盖玻片,原位记录了盖玻片、网格阳极和样品的阳极夹层中的 DBD 过程。采用该技术在

SLG 样品、盖玻片的 LPs 上以及方格内和网格边界区域印刷出了微结构的 SHG 图案。通过 DBD 控制阳极夹层的 LPs 以及方格区域和网格边界区域的电荷分布,诱导出了局部增强电场图案,从而形成了微结构 SHG 图案。Raman 和 EDS 测试结果表

明, 网格 LPs 周围的 SHG 图案与玻璃中的 Na^+ 分布、结构重排有关, 都由 DBD 引起。与之前的热电场压印技术相比, 显微热极化技术是一种新颖的半接触式压印技术。

参 考 文 献

- [1] Dussauze M, Cremoux T, Adamietz F, et al. Thermal poling of optical glasses: mechanisms and second-order optical properties [J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2012, 3(4): 309-320.
- [2] Lipovskii A, Zhurikhina V, Tagantsev D. 2D-structuring of glasses via thermal poling: a short review [J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2018, 9(1): 24-28.
- [3] Tian F J, Yuan L B, Liu Z H, et al. An elliptical-core hollow fiber with high second-order nonlinearity [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(1): 0106001.
田凤军, 苑立波, 刘志海, 等. 一种具有高二阶非线性椭圆芯中空光纤 [J]. *光学学报*, 2012, 32(1): 0106001.
- [4] Myers R A, Mukherjee N, Brueck S R. Large second-order nonlinearity in poled fused silica [J]. *Optics Letters*, 1991, 16(22): 1732-1734.
- [5] Chen Z, Liao Y B, Hu Y M, et al. Electro-optic phase modulator with thermally poled PANDA fiber [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2001, 28(11): 1003-1006.
陈哲, 廖延彪, 胡永明, 等. 热极化保偏光纤电光相位调制器 [J]. *中国激光*, 2001, 28(11): 1003-1006.
- [6] Chen Z, Liao Y B, Zhang G L, et al. *In situ* investigations of thermal poling process of optical fibers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, 25(2): 169-173.
陈哲, 廖延彪, 张工力, 等. 光纤热极化过程的实时测试研究 [J]. *光学学报*, 2005, 25(2): 169-173.
- [7] Guignard M, Nazabal V, Smektala F, et al. Chalcogenide glasses based on germanium disulfide for second harmonic generation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(16): 3284-3294.
- [8] Delestre A, Lahaye M, Fargin E, et al. Towards second harmonic generation micro-patterning of glass surface [C] // *Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides 2010*, June 21-24, 2010, Karlsruhe, Germany. Washington, DC: OSA, 2010: JThA31.
- [9] Lipovskii A A, Kuittinen M, Karvinen P, et al. Electric field imprinting of sub-micron patterns in glass-metal nanocomposites [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(41): 415304.
- [10] Brunkov P N, Melekhin V G, Goncharov V V, et al. Submicron-resolved relief formation in poled glasses and glass-metal nanocomposites [J]. *Technical Physics Letters*, 2008, 34(12): 1030-1033.
- [11] Lipovskii A A, Rusan V V, Tagantsev D K. Imprinting phase/amplitude patterns in glasses with thermal poling [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(17/18): 849-855.
- [12] Yang G, Cao J, Qi Y H, et al. Imprinting gradient refractive index micro-structure in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-KCl}$ glass for broadband diffraction grating [J]. *Optical Materials*, 2020, 101: 109766.
- [13] Yang G, Qi Y H, Cao J, et al. Ultralow voltage imprinting in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-AgI}$ glasses for visible to middle-infrared diffraction gratings [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9030-9039.
- [14] Sokolov K, Melehin V, Petrov M, et al. Spatially periodical poling of silica glass [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(10): 104307.
- [15] Lepicard A, Adamietz F, Rodriguez V, et al. Demonstration of dimensional control and stabilization of second harmonic electro-optical response in chalcogenide glasses [J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(6): 1613-1624.
- [16] Yang G, Dussauze M, Rodriguez V, et al. Large scale micro-structured optical second harmonic generation response imprinted on glass surface by thermal poling [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(4): 043105.
- [17] Dussauze M, Rodriguez V, Adamietz F, et al. Accurate second harmonic generation microimprinting in glassy oxide materials [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(6): 929-935.
- [18] He X Y, Hu D M, Yang G, et al. Microstructured SHG patterns on Sm_2O_3 -doped borophosphate niobium glasses by laser-induced thermal poling [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7): 10123-10129.
- [19] Siemens W. Ueber die elektrostatische induction und die verzögerung des stroms in flaschendrähnen [J]. *Annalen Der Physik*, 1857, 178(9): 66-122.
- [20] Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23(1): 1-46.
- [21] Cremoux T, Dussauze M, Fargin E, et al. Trapped molecular and ionic species in poled borosilicate glasses: toward a rationalized description of thermal poling in glasses [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(7): 3716-3723.
- [22] Dussauze M, Rodriguez V, Lipovskii A, et al. How does thermal poling affect the structure of soda-lime

- glass? [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(29): 12754-12759.
- [23] Skuja L, Güttler B. Detection of interstitial oxygen molecules in SiO₂ glass by a direct photoexcitation of the infrared luminescence of singlet O₂ [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(10): 2093-2096.
- [24] Boizot B, Petite G, Ghaleb D, et al. Raman study of β-irradiated glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 243(2/3): 268-272.