文章编号:1004-0609(2008)07-1299-06

硫系玻璃微结构缺陷对其二阶非线性光学性能的影响

龚跃球^{1,2}, 刘斯维^{1,2}, 李旭军², 赵修建³

(1. 湘潭大学 材料与光电物理学院,湘潭 411105;

2. 湘潭大学 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105;

3. 武汉理工大学 硅酸盐材料科学与工程教育部重点实验室,武汉 430070)

摘 要:采用传统的熔融淬冷法制备不同锗锑比的GeSbS硫系玻璃。通过研究玻璃的拉曼光谱、扫描电镜和电子 探针显微分析后发现,硫系玻璃内部的微结构缺陷对其二阶非线性光学性能有显著影响,玻璃体系内存在的Sb₂S₃ 微晶或金属锑颗粒能使硫系玻璃在未经极化处理前就具有较大的二阶非线性光学性能;经电场温度场极化处理 后,随着微晶的增多和进一步长大,导致GeSbS玻璃具有更高的非线性光学性能;由于Sb₂S₃微晶或金属锑的存在, 导致玻璃具有较高的二阶非线性光学性能。

关键词:硫系玻璃;二阶非线性光学性能;电场温度场极化;微晶 中图分类号:O437 文献标识码:A

Effects of chalcogenide glass microstructure defects on its second order nonlinearity

GONG Yue-qiu^{1, 2}, LIU Si-wei^{1, 2}, LI Xu-jun², ZHAO Xiu-jian³

(1. Faculty of Materials Optoelectronics and Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology, Ministry of Education,

Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

 Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: GeSbS chalcogenide glasses with various ratios of germanium and antimony were prepared by conventional melt-quenching method. The results of Raman, SEM and EPMA tests show that the microstructure defects of the chalcogenide glasses play an important part in their second-order nonlinear optical properties (SNOP). The glasses show large SNOP because of Sb₂S₃ microcrystal or the mental antimony in the glasses even before they were polarized. After the electrical/thermal polarized, GeSbS glasses show larger SNOP with the increase and growth of the microcrystal. The glasses show larger SNOP because of the existence of Sb₂S₃ microcrystal or the mental antimony in the glasses. **Key words:** chalcogenide glasses; second-order nonlinear optical property; electrical/thermal poling; microcrystal

最近,有关硫系玻璃的非线性光学性能引起了人 们的极大关注,主要是由于硫系玻璃作为一种性能优 良的材料,具有相对较小的吸收损耗、较快的响应时 间以及较小的声子能量和可以忽略的双光子吸收等优 点。硫系玻璃具有比氧化物玻璃宽很多的透过窗口,更大的非线性极化率,是一类性能优良的非线性 光学材料,如YVES等^[1]采用As₂S₃光纤作为全光开关 的实例就是利用硫系玻璃具有较大的非线性光学极

基金项目:硅酸盐材料工程教育部重点实验室(武汉理工大学)2007年度开放基金资助项目(SYSJJ2007-10);国家自然科学基金资助项目(10672139) 收稿日期:2008-02-20;修订日期:2008-06-06

通讯作者: 龚跃球, 讲师, 博士; 电话/传真: 0732-8298119; E-mail: yqgong@xtu.edu.cn

化率。同时,DONG等^[2]发现在电子束辐射诱导下, GeS₂-Ga₂S₃-AgCl玻璃具有较大的二阶和三阶非线性 光学性能。另外,据报道,重金属氧化物玻璃,如 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃玻璃具有较大的二阶非线性光学性 能^[3]。但对于硫系玻璃的二阶非线性光学性能的起因, 一直以来没有定论。对于电场温度场极化,通常认为 由于在玻璃内部,内建电场的产生导致玻璃具有二阶 非线性光学性能^[4]。可硫系玻璃作为一种半导体材料, 内建电场应该很难稳定。因此,本文作者选取以GeS₂ 玻璃为基础,掺入重金属元素锑,系统研究了不同锗 锑比的GeSbS玻璃的微结构缺陷与其二阶非线性光学 性能的关系,从而为二阶非线性光学性能的起因提出 了一种新的解释。

1 实验

选用高纯(99.999%)原料(Ge, Sb, S),按照GeS₂和 Sb₂S₃不同摩尔组成配比(见表 1),精确称取质量后, 置于石英玻璃管中,抽真空到 0.1 Pa熔封并放入特制 摇摆炉中,根据样品组成选取合适的温度制度熔制样 品。玻璃在合适的温度取样并淬冷成玻璃。在电炉中 经过二次精密退火消除内应力后,再切割成 1 mm厚 的圆片,两面抛光制成均匀且平整度良好的玻璃片。 详细的制备工艺参见文献[5]。

切割抛光后的玻璃放于自制的电场温度场极化装置中,在合适温度、电压下极化一定时间,然后在自行组装的Maker条纹测试仪上测量其透射和反射的二次谐波(SHG),所用激光源为Nd:YAG激光器发出的1064 nm的激光,从激光器发出来的激光能量大约为30 mJ。为了观察样品的表面形貌,对样品做了SEM测试(日本电子株式会社(JSM-5610LV)。同时为了研究玻璃成分,做了电子探针X射线显微成分分析(日本电子公司JCXA-733)。为了分析玻璃内部微观结构缺陷,对样品做了激光共聚焦显微拉曼光谱测试(英国Renishaw公司生产的InVia 拉曼光谱仪),所用激光源

表1 Ge-Sb-S 硫系玻璃的成分和吸收系数

 Table 1
 Composition and absorbing coefficient of Ge-Sb-S glasses

为He-Ne激光器 632.8 nm的激光。功率约为 2.2 mW, 曝光时间为 30s, 所获数据分辨率为 1 cm⁻¹。

2 结果和分析

2.1 Ge-Sb-S 玻璃的 Vis-NIR 光谱

用传统的熔融淬冷法制备了不同锑含量的玻璃体 系(见表 1),通过 XRD 测试结果表明,该玻璃具有良 好的成玻性能,切割抛光后测试其 Vis-NIR 光谱,结 果如图 1 所示。





从图 1 可看出,该玻璃体系在 532 nm波长的透过 率较低,吸收系数较大。同时,随着玻璃中Sb₂S₃的增 加,玻璃的透过率依次下降,玻璃的紫外截止波长也 逐渐向可见光波段移动。根据Maxwell方程和玻璃中 吸收产生的机理可知^[6]:当重金属原子锑加入到GeS₂ 玻璃中时,由于锑的核外电子较多,在光电场的作用 下,电子云容易变形,从而使得锑原子产生较大的可 极化性,导致玻璃中随着加入锑的增加,紫外截止波 长逐渐移向可见光的红外波段,使玻璃在 532 nm波长 的透过率逐渐降低。同时,随着玻璃组分中Sb₂S₃

| Sample No. | Composition | $n(\text{GeS}_2)/\text{mol}$ | $n(Sb_2S_3)/mol$ | Absorption coefficient at 1 064 nm $/cm^{-1}$ | Absorption coefficient at 532 nm/cm^{-1} |
|---------------|------------------|------------------------------|------------------|---|--|
| 1 | $Ge_9Sb_2S_{21}$ | 0.9 | 0.1 | 2.05 | 3.48 |
| 2 | $Ge_8Sb_4S_{22}$ | 0.8 | 0.2 | 2.35 | 9.76 |
| 3 | $Ge_7Sb_6S_{23}$ | 0.7 | 0.3 | 3.12 | 10.55 |
| 4 | $Ge_6Sb_8S_{24}$ | 0.6 | 0.4 | 3.14 | 11.56 |

含量的增加,玻璃的透过率明显下降,这可能是由于 玻璃内部形成的较多Sb₂S₃微晶导致玻璃的吸收增大 所致。

2.2 Ge-Sb-S 玻璃的 Raman 光谱

图 2 所示为Ge-Sb-S玻璃的Raman光谱。为了研究 和叙述方便 ,本研究列出了*a*-Sb和Sb₂S₃的Raman光谱。 从图 2 可以看出 ,整个图谱可以分为 3 个波段 100~165 cm⁻¹, 165~275 cm⁻¹和 275~375 cm⁻¹进行讨论。 2.2.1 第一波段(100~165 cm⁻¹)

参照图 2(b),可以初步断定在GeSbS玻璃的Raman 光谱中,由于 150 cm⁻¹附近Raman振动峰与纯金属锑 的Raman振动位置相近^[7],且随着Sb₂S₃的增多,其峰 强度不断增强,因此可以认为主要是由于金属锑造成 的。其产生原因一方面可能是由于玻璃的不均匀,在 玻璃内部出现了没有完全反应的金属锑;另一方面, 也可能是玻璃淬冷后进行退火处理,或者是





Fig.2 Raman spectra of $(1-x)GeS_2:xSb_2S_3$ glasses(a) and metal Sb and Sb₂S₃(b)

为了消除残余应力而进行二次精密退火时,有部分微

晶锑析出。

2.2.2 第二波段(165~275 cm⁻¹)

参照Sb₂S₃的Raman光谱图,发现在此波段的 200 cm⁻¹和 260 cm⁻¹跟Sb₂S₃的Raman振动峰非常接近。此 外,根据该体系玻璃样品在 150 cm⁻¹和 300 cm⁻¹也出 现了振动峰,可以得出结论:在Ge-Sb-S玻璃体系中, 很容易析出Sb₂S₃微晶或其化合物,导致玻璃表现出类 似微晶玻璃的光学性能。同时,随着Sb₂S₃的增加,该 峰振动位置逐渐移向低波数区域,这点可以从图中样 品1和4的比较清晰可见。这是由于锑原子的原子量 大,根据Raman振动规则,SbS3/2三角锥的Raman振动 主峰在 $302 \text{ cm}^{-1} \Phi^{[8]}$, 随Sb₂S₃的增多而移向低波数。 对于 2 号样品来说,它在 255 cm^{-1} 处附近出现一个振 动峰。据报道^[9],随着硫含量减少或者因制备温度过 高而引起的组分波动,会在该波段引起一个峰值在 250 cm⁻¹左右的小峰,该峰被归属于类乙烷结构单元 $S_3Ge-GeS_3$ 的Ge—Ge对称伸缩振动(v_3)所引起。由此可 以推断,当Sb₂S₃含量不是很多时,在高温形成各种化 学键后,在退火时可能有部分Ge—S键断裂而生成金 属-金属键,从而会出现上述由Ge—Ge键相链接的类 乙烷结构单元。对于 205 cm⁻¹的Raman振动,根据文 献[9]的结论,可以推断为金属键Ge—Sb或Ga—Sb等 错位键的振动。

2.2.3 第三波段(275~375 cm⁻¹)

此波段是该玻璃体系中的主要振动区域,玻璃 内部的SbS32和GeS4的Raman振动峰均位于此波 段。 据报道,前者的Raman振动主峰位于 302 cm^{-1} ,而后 者的Raman主峰位于 340 cm⁻¹,因此该区域的Raman 振动峰最强。可以看出,当Sb₂S₃含量较少时,GeS₄四 面体Raman振动最强,其位置位于 340 cm⁻¹附近,但 加入 Sb_2S_3 ,由于 SbS_3 的振动影响了 GeS_4 四面体的 Raman振动主峰的位置,使其向低波数方向移动。但 随着Sb₂S₃的进一步增多,根据分子振动理论^[9], $v = \sqrt{f / \mu}$ (其中/表示与键强有关的力常数; μ 表示约 化质量)由于锑的原子质量大,导致Raman振动峰移向 低波数,同时,由于Sb—S键的键能(378 kJ/mol)比 Ge-S键的键能(551 kJ/mol)^[10]弱,更加容易断裂,这 又可能使其同时又向高波数方向移动,两者的共同作 用,使得2号样品的主峰相对于1号样品变化不大, 但其强度较弱,这是由于SbS₃增多的缘故。随着Sb₂S₃ 的摩尔分数进一步增加至 40%时,该处的Raman振动 主峰明显移向了低波数(306 cm⁻¹),纯粹是由于SbS3三 角锥的振动。此时GeS4四面体的振动峰反而被前者淹 没了,同时在226 cm⁻¹附近出现了一个Raman振动峰, 类似文献[11]的结论,可以把其归属于Sb—Sb键的类 乙烷结构单元S₃Sb-SbS₃,由于它的存在也可能导致玻 璃出现较大的二阶非线性光学性能。由于作为一种金 属键,当玻璃在激光辐照作用 下,其键与键之间结 合得不是很紧密,容易发生断 裂,从而生成两个SbS₃ 三角锥,该多面体在激光作用下,有可能发生迁移和 重排,导致玻璃具有较大的可极化性。

2.3 Ge-Sb-S 玻璃的二阶非线性光学性能

图 3 所示为不同锗锑比的硫系玻璃没被极化时的 Maker条纹。从图 3 中可以看出,在没有极化的玻璃 样品中出现二阶非线性光学性能,且在Sb₂S₃的加入量 不大时,玻璃在小角度出现Maker条纹峰;而随着Sb₂S₃ 加入量的增多,该峰逐渐移向高角度。这可能是由于 金属锑加入到GeS₂玻璃中后,造成了特定的玻璃组 成。根据上述讨论,玻璃在 532 nm波长的吸收较大, 导致玻璃产生的二次谐波在玻璃内部被吸收或散





Fig.3 Maker fringes of as-prepared (1-*x*)GeS₂·*x*Sb₂S₃ glasses: (a) Sample 1; (b) Sample 4

射,只有在 532 nm波长具有较好透过率的 1 号样品表现出了小角度的Maker条纹。而在其余玻璃组成,只

有反射的二次谐波存在,因而只有在接近掠入射(即入 射角接近 90°)时才能检测到二阶非线性光学效应^[12]。 根 据 文 献 [13] 类 似 的 计 算 方 法 , 可 以 计 算 出 $0.9 \text{GeS}_2 \cdot 0.1 \text{Sb}_2 \text{S}_3$ 玻璃在极化前的 $\chi^{(2)}$ 为 3.26 pm/V,而 由于 $0.6 \text{GeS}_2 \cdot 0.4 \text{Sb}_2 \text{S}_3$ 玻璃在 532 nm附近存在较大的 双光子共振吸收,导致其 $\chi^{(2)}$ 高达 14.36 pm/V。

图 4 所示为 $(1-x)GeS_2xSb_2S_3$ 的玻璃样品在 250 、6 kV直流电压下极化 120 min后的Maker条纹。 同样,根据文献[13]类似的计算方法,可以计算出该 组成玻璃在电场温度场极化后其 $\chi^{(2)}$ 分别为 5.36 pm/V 和 16.58 pm/V。把它与图 3 中样品对比后发现,二次 谐波的相对强度有一定程度地增大,但图形的对称性 很差并存在一定的精细条纹。这主要是由于在GeSbS 玻璃中产生二阶非线性光学性能的主要原 因是由于微晶Sb₂S₃或纳米金属锑的作用。在电场温



图 4 电场温度场极化后的(1-x)GeS₂:xSb₂S₃玻璃的Maker条 纹

Fig.4 Maker fringes of $(1-x)GeS_2:xSb_2S_3$ glasses after thermal/temperature poling: (a) Sample 1, 6 kV, 250 , 2 h; (b) Sample 4, 6 kV, 250 , 2 h

度场作用下,会导致微晶的进一步长大,微晶择优取 向的差异导致样品的Maker条纹左右不对称。由于微

第18卷第7期

龚跃球,等:硫系玻璃微结构缺陷对其二阶非线性光学性能的影响

晶的的增多和长大,导致样品的整体二阶非线性光学性能与极化前相比具有一定程度的增加。同时,由于微晶的存在,导致玻璃会出现类似石英晶体Maker曲线中周期性的振荡曲线^[14],从而使得样品的Maker测试结果出现精细条纹。为了进一步证明上述结论,本研究又对极化前后的样品进行了SEM形貌分析和EPMA成分分析,结果如图 5、表 2 和 3 所示。

从图 5 可以看出,样品在极化前就具有一定数量 的微纳米颗粒,电场温度场极化后,微纳米颗粒进一 步长大和增多。通过EPMA成分分析后发现,表面 黑点区域在极化前后都含有相对较多的金属锑的成 分,且极化后锑含量进一步增加了很多,因此本文作 者可以初步判断其组成主要为金属锑或Sb₂Sb₃构成的 纳米晶或微晶。结合前面的Raman光谱分析和MARIE



图 5 (1-x)GeS₂·xSb₂S₃玻璃的SEM像

Fig.5 SEM images of (1-*x*)GeS₂:*x*Sb₂S₃ glasses: (a) Sample 1, *x*=0.1; (b) Sample 4, *x*=0.4

表 2 极化前后样品 1 的 EPMA 成分对比

 Table 2
 EPMA composition comparison of sample 1 before

| and | after | noling | (mole | fraction | 0/2) |
|-----|-------|--------|-------|----------|------|
| and | aner | poinig | mole | maction, | 70) |

| Element | Composition (original) | Special point composition (before poling) | Special point composition (after poling) |
|---------|---------------------------|---|--|
| Ge | 41.62 | 42.34 | 31.12 |
| Sb | 15.52 | 16.05 | 32.57 |
| S | 42.86 | 41.61 | 36.31 |

表 3 极化前后样品 4 的 EPMA 成分对比

Table 3 EPMA composition comparison of sample 4 beforeand after poling (mole fraction, %)

| Element | Composition (original) | Special point composition (before poling) | Special point composition (after poling) |
|---------|---------------------------|---|--|
| Ge | 19.99 | 20.51 | 10.15 |
| Sb | 44.73 | 45.61 | 65.58 |
| S | 35.28 | 33.88 | 23.99 |

等^[15]的结论,可以认为GeSbS玻璃体系在电场温度场 极化后产生二阶非线性光学性能的主要原因不是内部 冻结电场的作用,而是由于该玻璃体系在制备和热处 理过程中,金属锑极容易析晶,导致微纳米晶的产生, 使得玻璃在极化前后都具有相对较大的二阶非线性光 学性能。

3 结论

1) 用常规的熔融淬冷法制备 GeSbS 玻璃体系过程中,很容易产生微纳米晶体。

2) 采用 Raman 光谱测试、SEM 形貌测试和 EPMA 成分分析相结合,进一步补充说明该玻璃体系极化前 后产生较高二阶非线性光学性能的主要原因是由于微 纳米晶体的作用,这对深入分析硫系玻璃产生较高二 阶非线性光学性能的机制具有一定的理论借鉴意义和 现实指导意义。

REFERENCES

- YVES Q, DAND D, MAIER J. Second-order nonlinear susceptibility in As₂S₃ chalcogenide thin glass films[J]. Electron Lett, 2000, 36(8): 733–734.
- [2] DONG Guo-ping, TAO Hai-zheng, XIAO Xiu-di, LIN Chang-gui, GONG Yue-qiu, ZHAO Xiu-jian. Study on the third and second-order nonlinear optical properties of GeS₂-Ga₂S₃-

AgCl chalcohalide glasses[J]. Optics Express, 2007, 15(5): 2399–2408.

- [3] NASU H, TAKEDA H, HASHIMOTO T. Second harmonic generation from thermally poled PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2005, 113(8): 555–559.
- [4] MAYERS R A, MUKHRJEE N, BRUECK R J. Large second-order nonlinearity in poled fused silica[J]. Optics Letters, 1991, 16(22): 1732–1735.
- [5] 龚跃球,陶海征,赵修建.新型硫系玻璃热电极化的倍频效应[J]. 硅酸盐学报,2006,34(7):831-835. GONG Yue-qiu, TAO Hai-zheng, ZHAO Xiu-jian. Second harmonic generation of new kind of chalcogenide glass induced by thermal/temperature poling[J]. Journal of the Chinese Ceramics Society, 2006, 34(7): 831-836.
- [6] 干福熹. 光学玻璃[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 146-148.
 GAN Fu-xi. Optical glasses[M]. Beijing: Science Press, 1982: 146-148.
- [7] LANNIN J S. Raman scattering properties of amorphous As and Sb[J]. Phys Rev B, 1977, 15(8): 3863–3871.
- [8] KOUDELKA L. Raman spectra of Ge-Sb-S system glasses in the S-rich region[J]. J Non-Cryst Solids, 1981, 41: 171–178.
- [9] TAO Hai-zheng, ZHAO Xiu-jian, TONG Wei. Raman spectroscopic study on the microstructure of GeS₂-Ga₂S₃-KCl

glasses[J]. Journal of Molecular Structure, 2004, 697(1): 23-27.

- [10] 罗渝然.化学键能手册[M].北京:科学出版社, 2005: 276-296.
 LUO Yu-ran. Handbook of chemical bonds[M]. Beijing: Science Press, 2005: 275-296.
- [11] HEO J, MIN Y J, RYOU S. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La³⁺ in GeS₂-Ga₂S₃ glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 238(1/2): 115–123.
- [12] BLOEMBERGEN N, PERHAM P S. Light waves at the boundary of nonlinear media[J]. Phys Rev, 1962, 128: 606–624.
- [13] GONG Yue-qiu, GUO Hai-tao, ZHAO Xiu-jian. Structure and second-order nonlinearity of GeS₂-Ga₂S₃-x₂S₃(x=P, As, Sb) chalcogenide glasses[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16: s858–s860.
- [14] MAKER P D, TERHUME R W, SAVAGE C M. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics[J]. Physical Review Letters, 1962, 8(1): 21–23.
- [15] MARIE G, VIRGINIE N, ZHANG X H, ALAIN M, STANISLAS P, HASSINA Z, ALEXANDRE K, GILBERT M, YVES Q. Crystalline phase responsible for the permanent second-harmonic generation in chalcogenide glass-ceramics[J]. Optical Materials, 2007, 30(2): 338–345.

(编辑 李艳红)