

ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ОПТИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СТЕКОЛ

**И.В. Решетов^{1,2}, В.П. Каассик^{1,2}, А.А. Липовский^{1,2},
Д.К. Таганцев^{1,2}, В.В. Журихина^{1,2}**

¹ Санкт-Петербургский академический университет
имени Ж.И. Алферова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Исследования термической релаксации оптической нелинейности второго порядка, возникающей в приповерхностном слое поляризованного натриево-силикатного стекла, показали, что отжиг стекла при температурах ниже температуры стеклования приводит к полной релаксации нелинейности. В то же время выполненные измерения термостимулированного тока деполаризации продемонстрировали, что образовавшийся в результате поляризации объемный электрический заряд преимущественно релаксирует в области более высоких температур. Это указывает на то, что сформированная в результате термической поляризации оптическая нелинейность не индуцируется этим объемным зарядом.

Ключевые слова: стекло, оптическая нелинейность, поляризация, полинг, релаксация, деполаризация, термостимулированный ток деполаризации

Ссылка при цитировании: Решетов И.В., Каасик В.П., Липовский А.А., Таганцев Д.К., Журихина В.В. Термическая релаксация оптической нелинейности поляризованных стекол // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2020. Т. 13. № 4. С. 110–118. DOI: 10.18721/JPM.13409

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

THERMAL RELAXATION OF OPTICAL NONLINEARITY IN THE POLED GLASSES

**I.V. Reshetov^{1,2}, V.P. Kaasik^{1,2}, A.A. Lipovskii^{1,2},
D.K. Tagantsev^{1,2}, V.V. Zhurikhina^{1,2}**

¹ Alferov University,
St. Petersburg, Russian Federation;

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russian Federation

The thermal relaxation of second-order optical nonlinearity in the subsurface layer of a poled soda-lime silicate glass has been studied. The glass annealing below glass transition temperature was shown to lead to full relaxation of the nonlinearity. At the same time, the measurements of thermostimulated depolarization current demonstrated that spatial electric charge formed in the course of the glass polarization relaxed above the glass transition temperature. This allowed concluding that the second-order optical nonlinearity in the poled glasses was not induced by the spatial electric charge.

Keywords: glass, optical nonlinearity, polarization, poling, relaxation, depolarization, thermostimulated depolarization current



Citation: Reshetov I.V., Kaasik V.P., Lipovskii A.A., Tagantsev D.K., Zhurikhina, V.V., Thermal relaxation of optical nonlinearity in the poled glasses, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 13 (4) (2020) 110–118. DOI: 10.18721/JPM.13409

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Нелинейные оптические явления второго порядка (такие как генерация второй гармоники (ГВГ)), которые наблюдаются в многокомпонентных стеклах после их термической поляризации [1, 2], вызывают несомненный научный интерес исследователей, и помимо этого, должны найти свое коммерческое применение в фотонике, интегральной оптике и др. В связи с этим сегодня исследование термической релаксации оптической нелинейности поляризованных стекол является весьма актуальным.

В большинстве публикаций, посвященных этому вопросу (см., например, статьи [3, 4]), появление ГВГ в поляризованных стеклах связывается с тем, что при поляризации в стеклах образуется объемный электрический заряд, который в свою очередь создает в объеме стекла «замороженное» электрическое поле. Это поле приводит к нарушению исходно изотропной (центросимметричной) структуры стекла, т. е. последняя становится анизотропной, а само стекло приобретает свойства одноосных кристаллов, демонстрирующих оптическую нелинейность второго порядка. Однако недавно [5] нами было показано, что релаксация основной части объемного электрического заряда, образовавшегося в стекле при его поляризации, происходит при температурах выше температуры стеклования.

В настоящей работе мы представляем

результаты исследований, в которых сопоставляется кинетика релаксации ГВГ с данными по релаксации объемного заряда, полученными на основе измерений спектров термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) [6].

Такие сравнительные исследования были направлены на расширение наших представлений о связи процессов, происходящих при поляризации стекол, с возникновением оптической нелинейности в поляризованных стеклах. Однако было установлено, что релаксация объемного заряда и релаксация ГВГ являются независимыми процессами.

Экспериментальная часть

В работе использовалось промышленное щелочно-силикатное стекло, приобретенное в компании Agar Scientific (предметные стекла Menzel glasser). Состав стекла представлен в таблице, температура стеклования данного объекта составляла 530 °С [7].

Образцы имели толщину 1 мм. Поляризацию проводили при температуре 300 °С в течение 50 мин при постоянном электрическом напряжении 1 кВ. После поляризации образцы охлаждали до комнатной температуры под приложенным напряжением, после чего напряжение отключалось. Схема эксперимента по поляризации стекла представлена на рис. 1. Мы использовали электроды из нержавеющей стали размером 10 × 20 мм, прижатые к поверхности стекла.

Таблица

Состав исследованного промышленного щелочносиликатного стекла

Химический состав, % вес.						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Другие оксиды
72,2	1,2	14,3	1,2	4,3	6,4	0,33

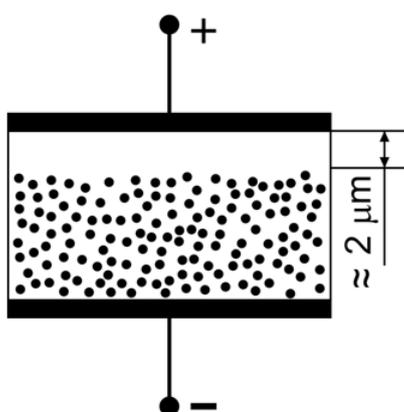


Рис. 1. Схема проведения поляризации стекол: напряжение поляризации $U \approx 300$ В, температура поляризации $T \approx 250$ °С, электрическое поле в сформированном обедненном слое $E \approx 0,2$ В/нм. Точками показаны подвижные катионы в образце; его область толщиной около 2 мкм после поляризации становится обедненной подвижными катионами

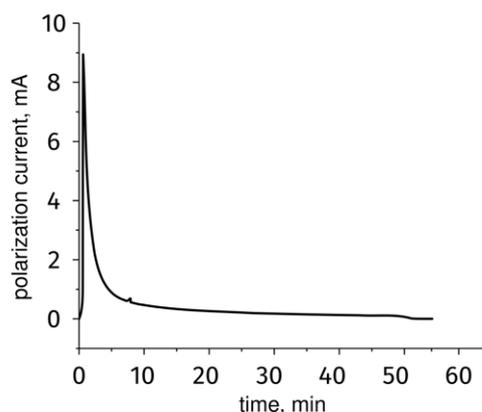


Рис. 2. Типичная зависимость тока поляризации в исследуемом стекле от времени

При такой температуре подвижность щелочных и щелочноземельных катионов, содержащихся в стекле, возрастает настолько, что приложенное электрическое поле заставляет эти катионы заметно смещаться в сторону катода [8, 9], в результате чего образуется пространственный объемный заряд. Как уже было отмечено выше, наличие объемного заряда приводит к появлению электрического

поля, которое компенсирует внешнее приложенное поле, и ток через стекло падает. Типичная зависимость тока поляризации от времени показана на рис. 2. После охлаждения до комнатной температуры под приложенным напряжением, объемный заряд «замораживается» в стекле и уже не может исчезнуть (релаксировать) из-за кинетических ограничений, т. е. экстремально низких подвижностей катионов при комнатной температуре.

Эффективность ГВГ в образцах поляризованных стекол определялась методом полос Мейкера [10]. Схема измерений, использованная для определения характеристик ГВГ, показана на рис. 3. Измерялся сигнал второй гармоники излучения лазера Litron Nano L, работающего на длине волны 1064 нм и генерирующего импульсы длительностью 6 нс. Угол падения лазерного луча на образец был равен 63° и зафиксирован, указанный угол соответствовал максимальной величине сигнала ГВГ. На рис. 3 также представлена полная мейкеровская картина, полученная в поляризованном стекле, из которой видно, что при значении угла 63° величина сигнала ГВГ действительно максимальна.

Поляризованные образцы стекол подвергались изотермическому отжигу при двух температурах (275 и 400 °С). В процессе отжига измерялся уровень сигнала ГВГ, т. е. определялась кинетика изотермической релаксации ГВГ.

После отжига измерялись ТСТД-спектры в широком интервале температур (от комнатной до температуры стеклования и выше). Эти спектры должны были свидетельствовать либо о полной релаксации объемного заряда после отжига при температурах ниже 400 °С (отсутствие каких-либо пиков), либо определять область температур, в которой действительно происходит релаксация «замороженного» объемного заряда, т. е. движение обратно в прианодную область носителей заряда, создающих в объеме стекла электрическое поле.

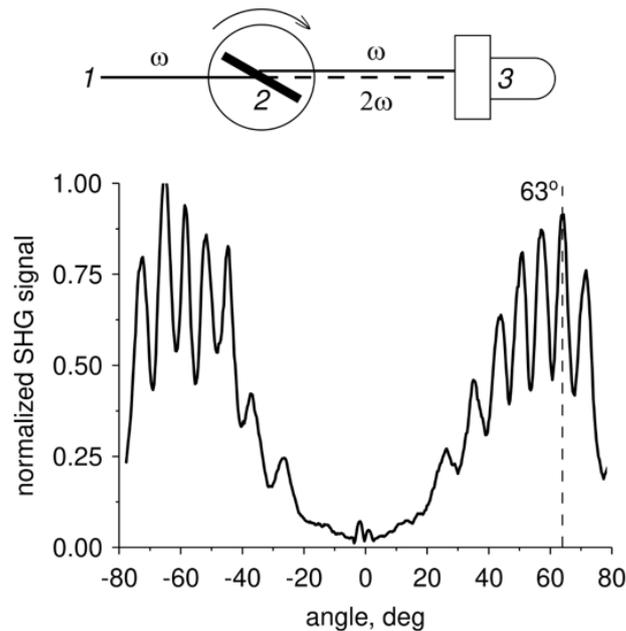


Рис. 3. Схема измерения эффективности ГВГ в поляризованных стеклах: 1 – подаваемое импульсное лазерное излучение (ω); 2 – образец, 3 – фотоприемник; пунктиром показана вторая гармоника (2ω). Представлен также вид измеренной зависимости ГВГ (интенсивности второй гармоники) от угла поворота образца относительно лазерного излучения

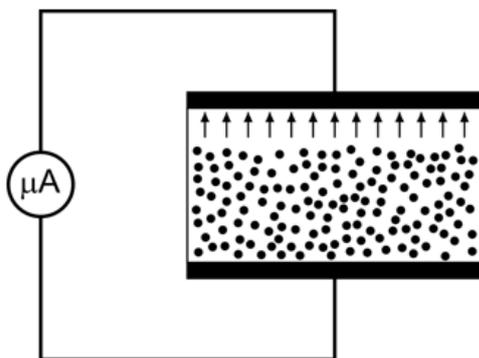


Рис. 4. Схема измерения ТСТД-спектров поляризованных стекол; образцы подвергались линейному нагреву, токи деполяризации измерялись микроамперметром (μA). Стрелками показано направление движения подвижных катионов (см. рис. 1)

Схема измерений ТСТД-спектров представлена на рис. 4. Спектры измерялись при линейном нагреве со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, при этом использовались прижимные графитовые электроды.

Экспериментальные результаты

На рис. 5 (кривая 1) представлена зависимость (в логарифмическом масштабе) интенсивности сигнала ГВГ, нормированной на ее максимальное значение, которая имеет вид $\ln[I(t)/I_{\max}]$, в поляризованном стекле от времени отжига при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Можно видеть, что сигнал ГВГ почти полностью релаксировал примерно за 35 мин и снизился до уровня сигнала ГВГ, генерируемого поверхностью неполяризованного стекла.

Линейный характер этой зависимости указывает на то, что релаксация ГВГ подчиняется кинетике первого порядка и в процессе релаксации участвует только один тип релаксатора.

Измерения кинетики релаксации сигнала ГВГ, проведенные с поляризованным образцом стекла при более низкой температуре отжига, а именно при $275\text{ }^\circ\text{C}$, показали, что в этом случае кинетика релаксации ГВГ не описывается реакцией первого порядка

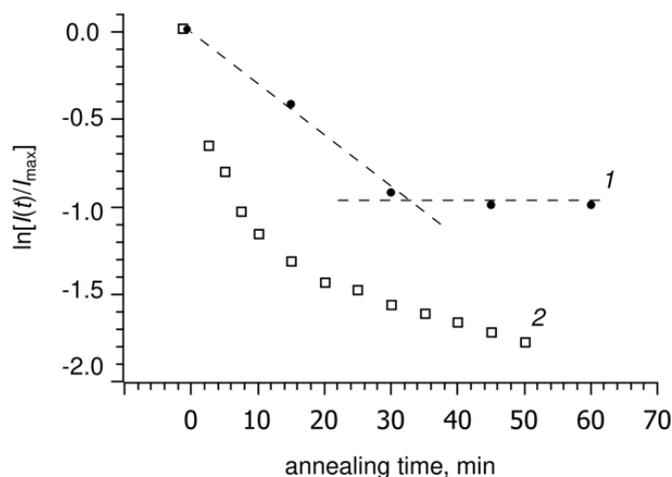


Рис. 5. Кинетика релаксации нормированной ГВГ при температурах отжига стекла 400 °С (1) и 275 °С (2)

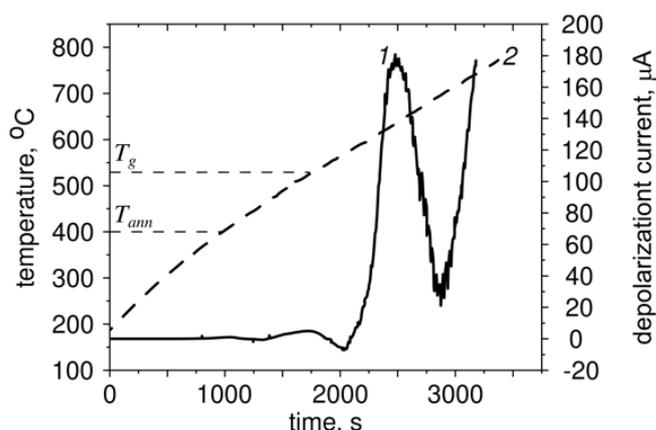


Рис. 6. ТСТД спектр (1) поляризованного стекла после его отжига при 400 °С; наклонным пунктиром (2) показана температурная динамика (температуры отжига T_{ann} и стеклования T_g показаны горизонтальными пунктирами)

и число релаксаторов, участвующих в процессе, больше одного (см. рис. 5 (кривая 2)). Сравнение кинетики релаксации ГВГ при температурах 275 и 400 °С позволяет сделать вывод, что при отжиге при 275 °С, в отличие от отжига при 400 °С, в стекле протекает процесс, который невозможно зарегистрировать при 400 °С, поскольку при такой температуре он протекает слишком быстро.

На рис. 6 представлены результаты измерения ТСТД-спектра поляризованного стекла, отожженного при температуре 400 °С в течение 50 мин. Можно видеть, что замет-

ный ток деполяризации появляется только при температурах выше температуры стеклования. Положению первого пика соответствует температура 640 °С. Поскольку ток деполяризации связывают с движением катионов, создающих «замороженный» объемный заряд, пики ТСТД-спектра следует связать именно с процессом релаксации объемного заряда.

Обсуждение результатов

Согласно общепринятому мнению, которое было упомянуто во введении, появле-



ние ГВГ в поляризованных стеклах связано с тем, что при поляризации заряженные частицы (катионы) сдвигаются в сторону катода, образуя объемный электрический заряд и «замороженное» электрическое поле. Именно это поле нарушает изотропную структуру стекла и приводит к появлению оптической нелинейности второго порядка. Однако настоящее исследование показало, что в ТСТД-спектре стекла, поляризованного и затем отожженного при 400 °С, т. е. при температуре, значительно превышающей температуру отжига, присутствует высокий пик. Этот пик наблюдается при 640 °С (см. рис. 6). Напомним, что появление пиков на спектрах ТСТД поляризованных стекол связано именно с релаксацией объемного заряда. В то же время, 50-минутный отжиг поляризованного стекла при температуре 400 °С приводит к полной деградации сигнала ГВГ (см. рис. 5). Это указывает на то, что ГВГ в поляризованном стекле не связана непосредственно с объемным зарядом, поскольку, согласно данным ТСТД, объемный заряд релаксировал при температуре выше 530 °С (температура стеклования), в то время как температура отжига, обеспечивающая полную релаксацию ГВГ, составляла только 400 °С. Можно предположить, что за ГВГ

ответствен другой механизм, который обусловлен ориентацией дипольных структур, образованных катионами щелочных (или щелочноземельных) элементов, связанными с немостиковыми атомами кислорода.

Заключение

Таким образом, выполненные эксперименты показали, что 50-минутный отжиг исследованного поляризованного стекла при 400 °С приводит к исчезновению генерации второй гармоники в образце, характерное время релаксации при этом составляет около 30 мин. Измерение термически стимулированного тока деполяризации, протекающего через этот образец, демонстрирует независимость процессов релаксации объемного заряда, вызванного поляризацией стекла, и релаксации генерации второй гармоники. Эти релаксационные процессы происходят при существенно разных температурах и, соответственно, характеризуются различными временами релаксации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Исследование структур микро- и нанопластики, формируемых в аморфных диэлектриках под действием сильных полей» (код темы 0791-2020-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poirier G., Dussauze M., Rodriguez V., Adamietz F., Karam L., Cardinal T., Fargin E. Second harmonic generation in sodium tantalum germanate glasses by thermal poling // The Journal of Physical Chemistry. C. 2019. Vol. 123. No. 43. Pp. 26528–26535.
2. Lepicard A., Adamietz F., Rodriguez V., Richardson K., Dussauze M. Demonstration of dimensional control and stabilization of second harmonic electro-optical response in chalcogenide glasses // Optical Materials Express. 2018. Vol. 8. No. 6. Pp. 1613–1624.
3. Nasu H., Suzuki Y., Ohta H., Yamamoto Y., Ito Y., Hashimoto T., Kamiya K., Narasaki A., Tanaka K., Hirao K. Second-harmonic gen-

- eration from thermally poled mixed alkali silicate glasses containing various alkaline-earth oxides // Japanese Journal of Applied Physics. Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers. 2000. Vol. 39. No. 12A. Pp. 6530–6534.
4. Le Calvez A., Freysz E., Ducasse A. A model for second harmonic generation in poled glasses // The European Physical Journal. D. Atomic, Molecular and Optical Physics. 1998. Vol. 1. No. 2. Pp. 223–226.
5. Lipovskii A., Morozova A., Tagantsev D. Giant discharge current in thermally poled silicate glasses // The Journal of Physical Chemistry. C. 2016. Vol. 120. No. 40. Pp. 23129–23135.
6. Menczel J.D., Prime R.B. (Eds.) Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applica-

tions. Hoboken (USA, New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2009. 688 p.

7. **Raskhodchikov D., Reshetov I., Brunkov P., Kaasik V., Lipovskii A., Tagantsev D.** Mechanism of thermal charge relaxation in poled silicate glasses in a wide temperature range (from liquid nitrogen to glass melting temperature) // The Journal of Physical Chemistry. B. 2020. Vol. 124. No. 36. Pp. 7948–7956.

8. **Smith N., Regier T., Dutta I.** Structure and composition of surface depletion layers in poled aluminosilicate glasses // Journal of the American

Ceramic Society. 2019. Vol. 102. No. 6. Pp. 1–26.

9. **Karam L., Adamietz F., Rodriguez V., Bondu F., Lepicard A., Cardinal T., Fargin E., Richardson K., Dussauze M.** The effect of the sodium content on the structure and the optical properties of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses // Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 128. No. 4. P. 043106.

10. **Maker P.D., Terhune R.W., Nesenoff M., Savage C.M.** Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics // Physical Review Letters. 1962. Vol. 8. No. 1. Pp. 21–22.

Статья поступила в редакцию 14.09.2020, принята к публикации 20.09.2020.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РЕШЕТОВ Илья Валентинович – инженер Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, инженер Санкт-Петербургского академического университета имени Ж.И. Алферова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
reshetov_iv@spbstu.ru

КААСИК Владимир Паулович – кандидат физико-математических наук, доцент Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, старший научный сотрудник Санкт-Петербургского академического университета имени Ж.И. Алферова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
vkaasik@yandex.ru

ЛИПОВСКИЙ Андрей Александрович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, профессор Санкт-Петербургского академического университета имени Ж.И. Алферова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
lipovskii@mail.ru

ТАГАНЦЕВ Дмитрий Кириллович – доктор химических наук, профессор Высшей школы физики и технологий материалов Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, ведущий научный сотрудник Санкт-Петербургского академического университета имени Ж.И. Алферова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
tagan@dt1386.spb.edu



ЖУРИХИНА Валентина Владимировна – доктор физико-математических наук, директор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, ведущий научный сотрудник Санкт-Петербургского академического университета имени Ж.И. Алферова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
jourikhina@mail.ru

REFERENCES

1. **Poirier G., Dussauze M., Rodriguez V., et al.**, Second harmonic generation in sodium tantalum germanate glasses by thermal poling, *The Journal of Physical Chemistry*, C. 123 (43) (2019) 26528–26535.
2. **Lepicard A., Adamietz F., Rodriguez V., et al.**, Demonstration of dimensional control and stabilization of second harmonic electro-optical response in chalcogenide glasses, *Optical Materials Express*. 8 (6) (2018) 1613–1624.
3. **Nasu H., Suzuki Y., Ohta H., et al.**, Second harmonic generation from thermally poled mixed alkali silicate glasses containing various alkaline-earth oxides, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 39 (12 A) (2000) 6530–6534.
4. **Le Calvez A., Freysz E., Ducasse A.**, A model for second harmonic generation in poled glasses, *The European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 1 (2) (1998) 223–226.
5. **Lipovskii A., Morozova A., Tagantsev D.**, Giant discharge current in thermally poled silicate glasses, *The Journal of Physical Chemistry C*. 120 (40) (2016) 23129–23135.
6. **Menczel J.D., Prime R.B.** (Eds.), *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (USA, New Jersey), 2009.
7. **Raskhodchikov D., Reshetov I., Brunkov P., et al.**, Mechanism of thermal charge relaxation in poled silicate glasses in a wide temperature range (From liquid nitrogen to glass melting temperature), *The Journal of Physical Chemistry B*. 124 (36) (2020) 7948–7956.
8. **Smith N., Regier T., Dutta I.**, Structure and composition of surface depletion layers in poled aluminosilicate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*. 102 (6) (2019) 1–26.
9. **Karam L., Adamietz F., Rodriguez V., et al.**, The effect of the sodium content on the structure and the optical properties of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses, *Journal of Applied Physics*. 128 (4) (2020) 043106.
10. **Maker P.D., Terhune R.W., Nesenoff M., Savage C.M.**, Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics, *Physical Review Letters*. 8 (1) (1962) 21–22.

Received 14.09.2020, accepted 20.09.2020.

THE AUTHORS

RESHETOV Ilya V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Alferov University

8/3 Khlopina, St. Petersburg, 194021, Russian Federation

reshetov_iv@spbstu.ru

KAASIK Vladimir P.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Alferov University

8/3 Khlopina, St. Petersburg, 194021, Russian Federation

vkaasik@yandex.ru

LIPOVSKII Andrey A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Alferov University

8/3 Khlopina, St. Petersburg, 194021, Russian Federation

lipovskii@mail.ru

TAGANTSEV Dmitry K.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Alferov University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

tagan@dt1386.spb.edu

ZHURIKHINA Valentina V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Alferov University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

jourikhina@mail.ru