

## TÍNH CHẤT QUANG PHI TUYẾN CẤP ĐỘ VI MÔ CỦA PHA GÓM TRONG VẬT LIỆU GÓM THỦY TINH GERMANOTELLURITE

LỘ NHẬT TRƯỜNG<sup>1\*</sup>, NGUYỄN HỒNG YẾN XUÂN<sup>1</sup>, NGUYỄN HOÀI NAM<sup>1</sup>, HOÀNG MINH SƠN<sup>1</sup>, THÁI VIỆT HUNG<sup>1</sup>

*Khoa Hóa Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh*

*Tác giả liên hệ: lonhatruong@iuh.edu.vn*

*DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v70i4.4518>*

**Tóm tắt.** Composit gồm thủy tinh Germanotellurite được cấu thành từ các hạt tinh thể hình sao phân bố trên nền thủy tinh gốc tellurite. Cấu trúc tinh thể bên trong pha gồm đã được xác định là  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$ . Tuy nhiên, thành phần của các hạt tinh thể cũng như đặc tính quang phi tuyến ở cấp độ vi mô sâu bên trong từng hạt pha gồm chưa được nghiên cứu rõ trong các nghiên cứu trước đây. Bằng các công cụ phân tích vi mô như phổ tán sắc bước sóng tia X (WDS) và phương pháp đo quang phi tuyến điều hoà bậc hai cấp độ vi mô (micro-SHG), thông tin về cấu trúc của pha gồm trong từng hạt tinh thể đã được khảo sát và đối chiếu với tính chất quang học phi tuyến cấp độ vĩ mô của vật liệu Germanotellurite. Các kết quả đo lập bản đồ cường độ thành phần (phương pháp mapping) cũng giúp nhận ra sự khác biệt về thành phần nguyên tố cũng như hình thái tinh thể trong pha gồm so với nền thủy tinh và cung cấp mối liên hệ với tính chất quang học của vật liệu.

**Từ khoá:** Gốm thủy tinh, quang phi tuyến, germanotellurite

### 1. GIỚI THIỆU

Vật liệu quang phi tuyến sóng điều hoà bậc hai (SHG) đóng vai trò quan trọng trong các ứng dụng khuếch đại tần số và xử lý quang điện [1-4]. Việc sử dụng đơn tinh thể để nâng tần số gặp một số hạn chế về kích thước lẫn khó khăn khi chế tạo [5,6]. Một trong những hướng tiếp cận khác là sử dụng thủy tinh có giá thành thấp kết hợp với phương pháp áp nhiệt điện phân cực để làm mất tính đối xứng tại bề mặt, từ đó hình thành lớp hoạt động quang phi tuyến [7,8]. Tuy nhiên, phương pháp này có hiệu quả về kinh tế nhưng lại phụ thuộc rất nhiều vào định hướng cấu trúc tinh thể của vật liệu. Nghĩa là nếu loại vật liệu này không được định hướng một cách chính xác, tính chất quang phi tuyến sẽ giảm đi và do đó sẽ dẫn đến khả năng mất tính ổn định. Vì vậy vật liệu composit gồm thủy tinh có thể sẽ được kết hợp ưu điểm của cả hai thành phần pha bao gồm pha thủy tinh và pha gốm để trở thành loại vật liệu tiềm năng và được tập trung nghiên cứu trong tương lai [9,10].

Tuy nhiên, có rất nhiều hệ thủy tinh được sử dụng để nghiên cứu và phát triển loại vật liệu composit này như là  $LaBGeO_5$  [11],  $SiO_2$  [12]. Bên cạnh đó, nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi đã chế tạo thành công loại vật liệu composit có tính chất quang phi tuyến sóng điều hoà bậc hai SHG dựa trên nền thủy tinh tellurite. Composit gồm thủy tinh Germanotellurite vừa đảm bảo tính chất quang học trong suốt, vừa giải quyết được vấn đề trong suốt dựa trên thủy tinh có thành phần pha  $(100-x) (70TeO_2 - 10GeO_2 - 10Nb_2O_5 - 10K_2O) - xAg_2O$  ( $x = 6$  mol %) [5]. Trong hệ thống thủy tinh này, pha tinh thể  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$  thu được và các miền pha tinh thể được hình thành có hình dạng giống như hình bông hoa. Mặc dù một số nghiên cứu về gốm thủy tinh đã khẳng định có chứa pha tinh thể  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$ , nhưng không có nghiên cứu nào đề cập về tính chất quang học phi tuyến được thực hiện đối với pha tinh thể này như độ nhạy bậc hai và bậc ba [13-18]. Trong bài báo này, lần đầu tiên chúng tôi tiến hành nghiên cứu sâu vào loại tinh thể này bằng cách tập trung vào mối tương quan giữa đặc điểm cấu trúc của các hạt tinh thể hình hoa và các đặc trưng quang phi tuyến điều hoà bậc hai (SHG) ở cấp vi mô và cấp vĩ mô. Kỹ thuật quét SHG vi mô sẽ được sử dụng để hoàn thành nghiên cứu đa cấp độ này.

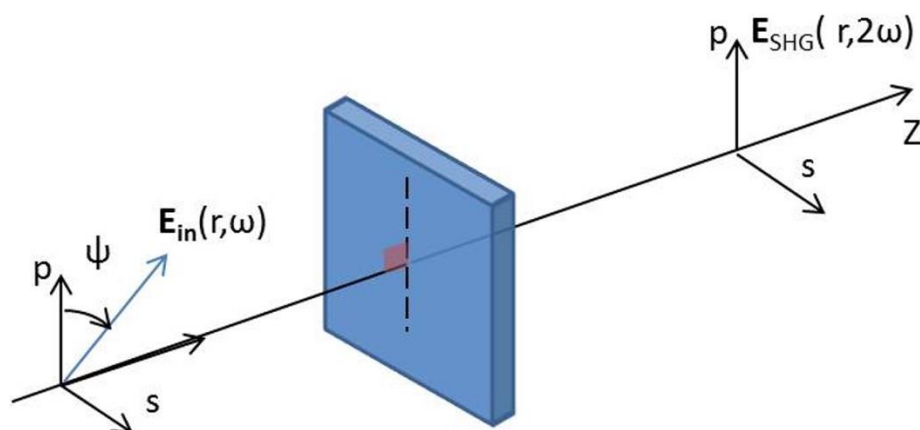
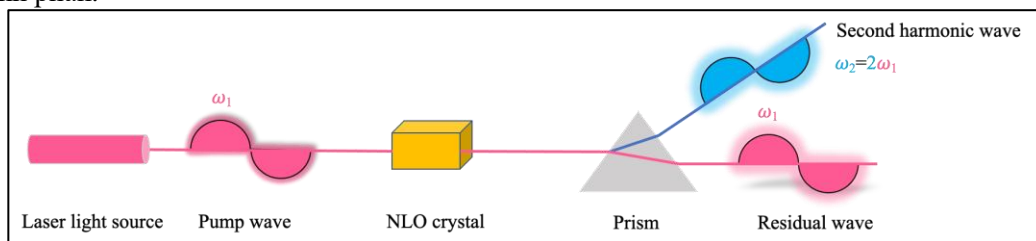
## 2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu thủy tinh Germanotellurite được chế tạo theo cùng phương pháp đã được báo cáo trước đó của nhóm tác giả và công bố khác [5], [19]. Thủy tinh germanotellurite với tỷ lệ thành phần  $(100-x) [70\text{TeO}_2 - 10\text{GeO}_2 - 10\text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\text{K}_2\text{O}] - x\text{Ag}_2\text{O}$  (mol%) ( $x = 6$  mol%) được chế tạo theo phương pháp làm lạnh nhanh truyền thống. Hỗn hợp các loại bột độ tinh khiết cao  $\text{TeO}_2$  (99,99%),  $\text{GeO}_2$  (> 99,99%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99,9985%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99,997%) và bạc nitrat (99,995%) đã được khuấy trộn và nấu chảy ở  $900^\circ\text{C}$  sau khi giữ ở  $150^\circ\text{C}$  để loại bỏ hơi nước. Hỗn hợp nóng chảy được giữ trong 30 phút ở nhiệt độ đó để phân hủy tất cả gốc nitrat và cacbonat. Tiếp theo, chất lỏng được rót vào đĩa bạch kim để đóng rắn trước khi được đưa vào một lò thứ hai để ủ ở cùng nhiệt độ ( $300^\circ\text{C}$ ), trong 6 giờ. Sau đó, pha gốm được cho phát triển ngẫu nhiên bên trong khối thủy tinh theo chu trình nhiệt một bước. Mẫu composite gốm thủy tinh được chế tạo theo cách xử lý nhiệt này sẽ ưu tiên phát triển kích thước các hạt tinh thể thay vì tối đa hoá sự phân bố nhằm phục vụ cho nghiên cứu sâu pha gốm. Các mẫu thủy tinh được nâng nhiệt lên  $440^\circ\text{C}$  và duy trì ở đó trong các khoảng thời gian khác nhau để tăng dần kích thước hạt (5, 10, 30 phút). Tiếp theo, một số mẫu sẽ được đánh bóng hoặc nghiền mịn để phân tích sâu pha gốm.

Hình thái các hạt tinh thể cấu thành pha gốm được quan sát và chụp ảnh qua kính hiển vi quang học Leica DMI3000 M sử dụng độ phóng đại x50, xuất xứ.

Nhiều xạ tia X dạng bột (XRD) được thực hiện bằng cách sử dụng Philips X'PERT APD để phân tích các mẫu gốm thủy tinh, sử dụng bức xạ  $\text{Cu K}\alpha$  ở nhiệt độ phòng. Bước nhảy được cố định là  $0,017^\circ$  và giới hạn góc quay  $2\theta$  từ  $10^\circ$  đến  $80^\circ$ .

Phổ tán sắc bước sóng tia X (WDS) được thực hiện bởi CAMECA microprobe SX 100, có giới hạn phát hiện 10 ppm đối với Natri. Kích thước của đầu dò là  $1\ \mu\text{m}^3$ . Thiết bị cho phép lập kết quả định lượng theo thành phần.



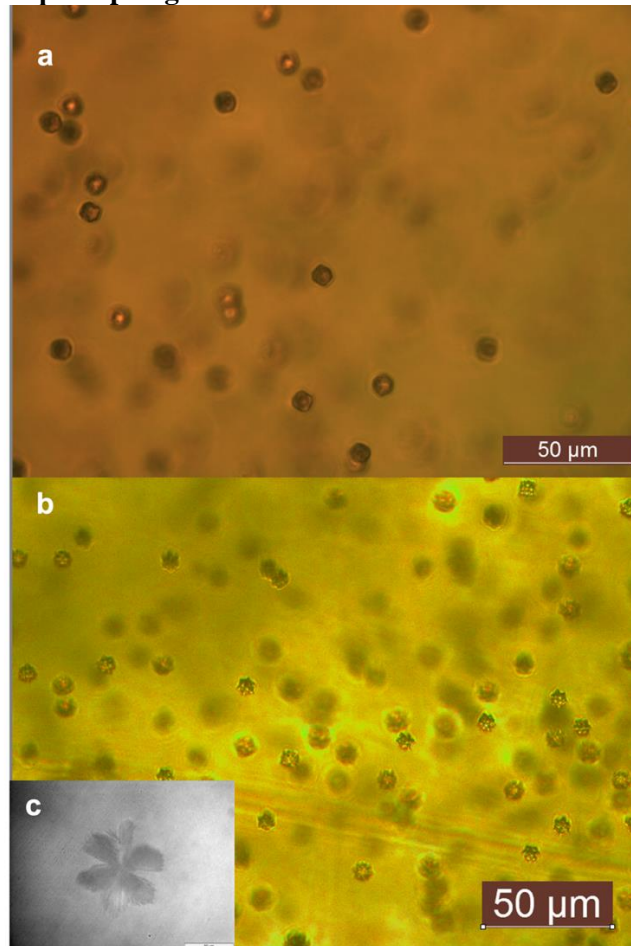
**Hình 1** : Hình minh họa tính chất quang phi tuyến điều hoà bậc hai. Hai quang tử có mức năng lượng thấp (bước sóng 1064nm) kết hợp lại để tạo ra hạt quang tử có năng lượng tăng gấp đôi (bước sóng 532nm). Hình dưới mô tả cách thức đo tính chất quang phi tuyến từ chùm laser phân cực

Tín hiệu quang điều hoà bậc hai SHG cấp độ vĩ mô (macro SHG) của các mẫu vật liệu được đo theo phương pháp đã được mô tả trước đây [20]. Phương pháp sẽ sử dụng chùm tia laser 1064nm ( $I_w$ ) được phân cực và sau đó được hội tụ vào mẫu ở một góc tới cố định và tín hiệu quang phi tuyến điều hoà bậc hai ( $I_{2w}$ , bước sóng 532nm) hình thành phía sau sẽ được thu lại sau khi phân tách với chùm laser nền. Cường độ sóng điều hoà bậc hai (theo hướng p và hướng s) sẽ được ghi nhận lại dưới dạng một hàm của góc quay chùm laser phân cực quay xung quanh trục pháp tuyến của mẫu (góc  $\psi$  – **Hình 1**). Cường độ tín hiệu đầu ra trong mỗi tương quan với góc  $\psi$  sẽ được trình bày để làm bằng chứng cho tính chất quang phi tuyến của vật liệu [20]–[22].

Tín hiệu quang điều hoà bậc hai SHG cấp vi mô (micro-SHG) là một thiết kế nhằm hội tụ chùm laser trên một diện tích nhỏ khoảng vài micromét vuông. Bằng cách này, tính chất quang phi tuyến theo điểm có thể được thu thập và xây dựng một bản đồ theo cường độ tín hiệu thu được. Phép đo sẽ được thực hiện với chùm laser phân cực theo hai hướng vuông góc với nhau để đánh giá tính đối xứng của tính chất quang vi mô trong hạt tinh thể.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Hình thái và thành phần pha gồm



**Hình 2** : Hình chụp pha gồm dưới kính hiển vi quang học. Cấu trúc pha gồm có hình dạng ngôi sao 6 cánh và sự phát triển về kích thước của các hạt tinh thể theo thời gian (a) 5 phút giữ nhiệt tại 440 °C và (b) 10 phút tại 440 °C và (c) hình cận cảnh hạt tinh thể trong mẫu gồm thủy tinh được giữ nhiệt trong 30 phút tại cùng nhiệt độ xử lý nhiệt có thể quan sát rõ trên hình.

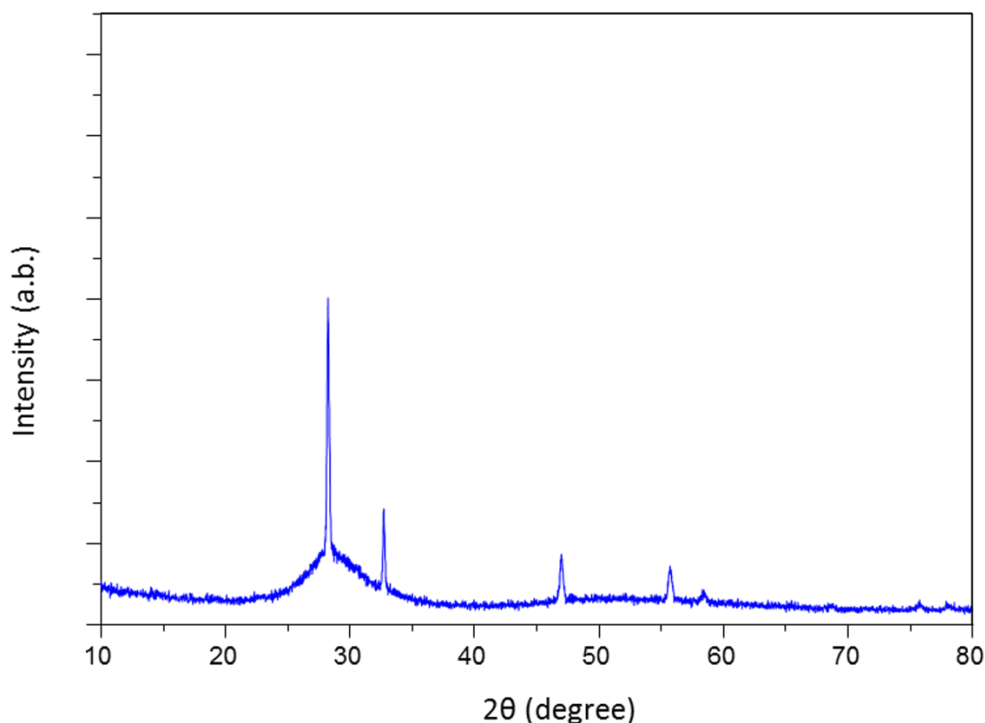
**Hình 2a và 2b** cho thấy sự phát triển về kích thước của các hạt tinh thể trong khi đó hình chụp cận

## TÍNH CHẤT QUANG PHI TUYẾN CẤP ĐỘ VI MÔ CỦA PHA GÓM....

cảnh được thể hiện trong **Hình 2c**. Ở kích thước nhỏ khi thời gian xử lý nhiệt ngắn (5 phút), hình dạng của các hạt tinh thể là tương đối tròn. Tuy nhiên, cấu trúc hoa sáu cánh dễ dàng quan sát được khi hạt tinh thể dần lớn lên (ghi nhận ở mẫu được xử lý nhiệt từ 10 phút trở lên). Các nghiên cứu về sự hình thành và phát triển của hạt tinh thể cho biết quá trình này sẽ bắt đầu từ bước tạo mầm tiếp sau đó là bước phát triển tinh thể. Như công bố trước đây, vai trò của bạc giúp tạo mầm bên trong khối vật liệu và giúp giải quyết vấn đề tinh thể hoá bề mặt vượt trội của các loại gốm thủy tinh nền tellurite trước đây [5]. Các hình chụp giai đoạn khởi đầu khẳng định lại sự phân bố ngẫu nhiên của giai đoạn tạo mầm và hình dạng đặc trưng sẽ là hình tròn. Sau đó, khi chuyển sang phát triển tinh thể thì hình hoa sáu cánh sẽ là chủ đạo.

Kết quả chụp XRD đã xác nhận sự hiện diện của cấu trúc tinh thể đặc trưng trong vật liệu này và được công bố trước đây [5]. Tất cả bốn đỉnh nhiễu xạ chính ở  $28,2^\circ$ ,  $32,7^\circ$ ,  $46,9^\circ$  và  $55,6^\circ$  và bốn đỉnh nhiễu xạ nhỏ hơn (**Hình 3**) đều thuộc về  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$ . Bằng chứng của các hạt tinh thể khác không được ghi nhận chứng tỏ tính đồng nhất về pha tinh thể có mặt trong thành phần gốm của mẫu composit. Ô mạng cơ sở của loại tinh thể này thuộc dạng lập phương tâm mặt và kích thước ô mạng có thể ước tính là  $a = 5,47$  Å. Kết hợp ảnh chụp hạt tinh thể ở hình 2, sự phát triển theo dạng cánh hoa chứng tỏ loại tinh thể  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$  không phát triển đồng đều theo mọi hướng. Nói cách khác, tinh thể phát triển có tính ưu tiên.

Để phân tích sâu hơn về sự khác biệt giữa nền thủy tinh và hạt tinh thể, bề mặt mẫu vật liệu đã được tiến hành quét WDS. Tỷ lệ của các nguyên tố cấu thành vật liệu là Te, Ge, Nb, K, Ag, và O được minh họa trong hình riêng và được cung cấp chung trong **Hình 4**. Hình chụp SEM cho thấy vị trí các hạt tinh thể tương đồng với sự phân bố của từng thành phần nguyên tố chứng tỏ sự đồng nhất của cả nền thủy tinh và cả sự đồng nhất của thành phần bên trong từng hạt tinh thể.

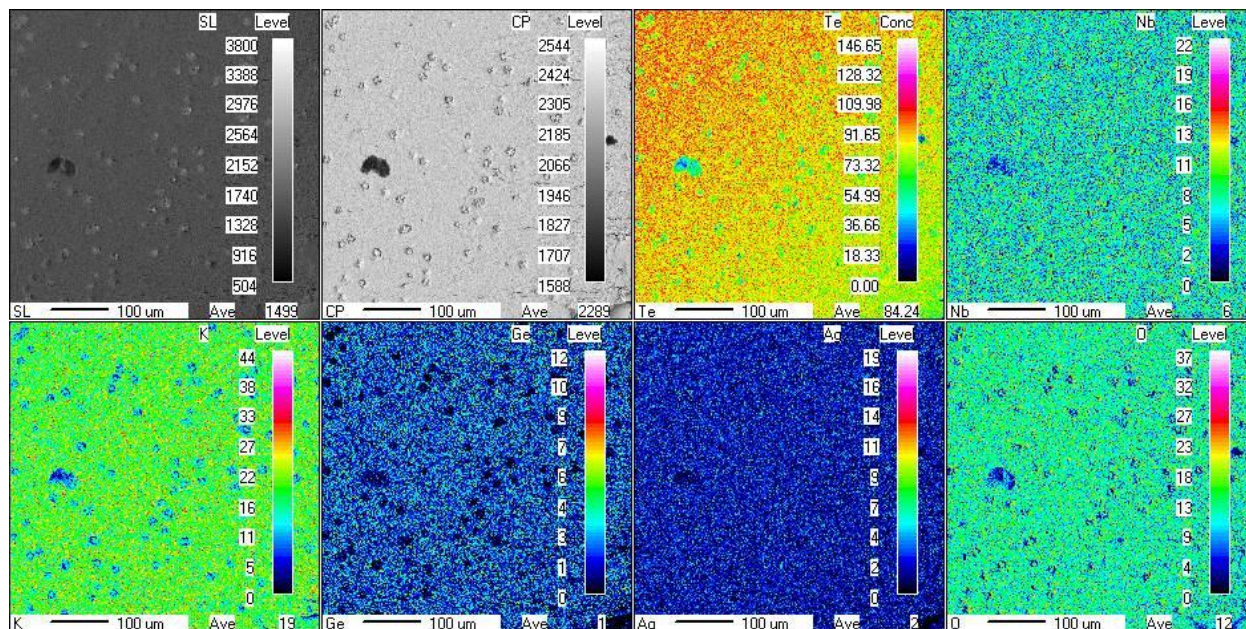


**Hình 3** : Hình ảnh nhiễu xạ tia X xác nhận sự xuất hiện của cấu trúc  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$  với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại  $28,2^\circ$ ,  $32,7^\circ$ ,  $46,9^\circ$  và  $55,6^\circ$ .

Sự khác biệt rõ ràng về tỷ lệ thành phần có thể thấy ở Ge, O và K trong khi Te và Nb thì khó nhận ra hơn. Ba nguyên tố đầu đều thấp hơn so với thành phần ghi nhận ở nền thủy tinh xung quanh. So sánh với

tỷ lệ thành phần nguyên liệu dùng chế tạo mẫu thủy tinh ban đầu và tỷ lệ nguyên tử trong  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$ , có thể thấy khác biệt ở các nguyên tố được nêu là tương thích. Tuy vậy, sự tương đồng về hàm lượng Ag bên trong và bên ngoài hạt tinh thể gợi ý vai trò lớn hơn của bạc vào cấu trúc tinh thể do Ag không hiện diện trong cấu trúc hoá học được thừa nhận rộng rãi hiện nay của pha tinh thể là  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$ . Các hình quét có độ phân giải cao hơn và tập trung vào một hạt tinh thể là cần thiết để đánh giá chính xác điểm bất thường này.

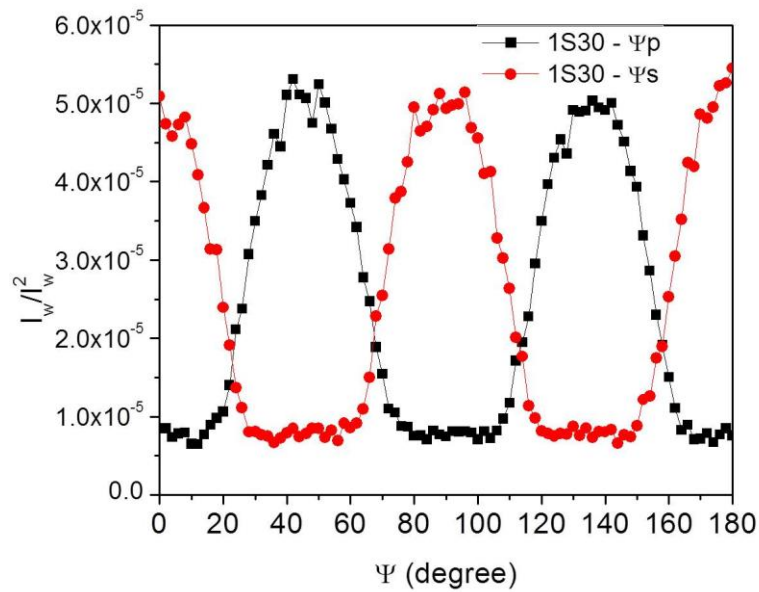
### 3.2 Tính đối xứng của tính chất quang phi tuyến của pha gốm ở cấp vĩ mô và cấp vi mô



**Hình 4** : Bản đồ tia X của các nguyên tố vết WDS của miền phân tách pha giống như hình sao (Các nguyên tố bao gồm Te, Nb, K, Ge, Ag và O).

Kết quả đo tính chất quang phi tuyến điều hoà bậc hai của mẫu vật liệu (xử lý 30 phút ở  $440^{\circ}C$ ) ở cấp độ vĩ mô (tổng hợp của nhiều hạt tinh thể) cho thấy tính đồng nhất đặc trưng của gốm thủy tinh. **Hình 5** minh họa kết quả đo theo hai hướng vuông góc ( $\Psi_p$  và  $\Psi_s$ ) đều cho thấy mẫu vật liệu gốm thủy tinh có tính chất quang phi tuyến về mọi hướng và hình dạng tín hiệu là hoàn toàn tương đồng nhau. Cường độ tín hiệu cao nhất và thấp nhất cũng ghi nhận tương đương ở hai hướng p và s.

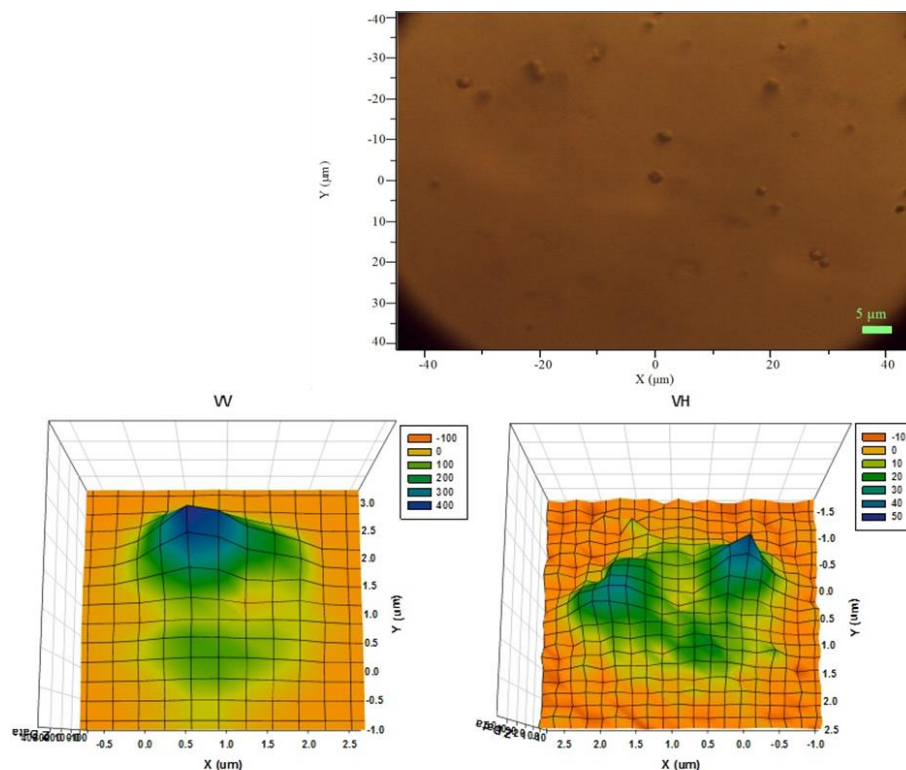
## TÍNH CHẤT QUANG PHI TUYẾN CẤP ĐỘ VI MÔ CỦA PHA GỐM....



**Hình 5:** Kết quả đo điều hoà bậc hai xác nhận tính chất quang phi tuyến của vật liệu gốm thủy tinh nền Germanotellurite.

Kết quả đo ở cấp độ vi mô (**Hình 6**) với hạt tinh thể có kích thước vài micromét lại cho thấy bức tranh khác biệt về tính chất quang phi tuyến bên trong của từng hạt tinh thể ở giai đoạn đầu (hình dạng tròn). Chỉ hai vị trí đối xứng trong hạt tinh thể cho tín hiệu quang phi tuyến mạnh. Các vị trí còn lại thì cho kết quả giảm đáng kể. Khi xoay hướng phân cực của chùm laser đi 90 độ, hai vị trí hoạt động quang phi tuyến cũng thay đổi và vuông góc với phương chứa hai vị trí hoạt động ban đầu. Kết quả này cung cấp hai thông tin thú vị về pha tinh thể. Thứ nhất, tinh thể hình thành khá sớm và sự bất đối xứng hướng phát triển đã xuất hiện từ giai đoạn tạo mầm. Thứ hai, chỉ một vài hướng của tinh thể  $K[Nb_{1/3}Te_{2/3}]_2O_{4,8}$  có tính chất quang phi tuyến.

Sự bất đối xứng vi mô của từng hạt tinh thể có thể được giải quyết bằng cách phân bố ngẫu nhiên các hạt tinh thể phân bố bên trong nền thủy tinh germanotellurite. Với số lượng lớn các hạt tinh thể phân bố như vậy, sự định hướng ngẫu nhiên của từng hạt sẽ dẫn đến tính đồng nhất khi mà hướng nào cũng có các hạt tinh thể hoạt động và cho tín hiệu như nhau.



**Hình 6:** Ảnh quét quang phi tuyến cục bộ trong một hạt tinh thể pha gồm phản ánh tính chất bất đối xứng của tính chất quang phi tuyến. Do đó thể hiện tính bất đối xứng của các tinh thể định xứ trong hạt tinh thể. Điều này cho thấy lợi thế của vật liệu gốm thủy tinh khi ghi nhận tính chất đối xứng của tính chất quang phi tuyến ở cấp độ vĩ mô từ các hạt tinh thể có tính chất không đối xứng

Thông tin về loại tinh thể này vẫn còn khá ít nên kết quả phân tích sâu giúp tăng hiểu biết rõ hơn về đặc tính của pha tinh thể và tính chất của vật liệu này. Tuy vậy, các kết quả phân tích sâu hơn trong tương lai vào từng hạt tinh thể hình hoa sáu cánh sẽ giúp giải đáp được nhiều câu hỏi về cách thức hình thành và phát triển của pha tinh thể cũng như cấu trúc bên trong từng hạt tinh thể này.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi xác định rằng các hạt tinh thể phân bố trong gốm thủy tinh germanotellurite có thành phần Ag cao hơn bình thường trong khi thành phần K lại thấp hơn so với tỷ lệ nguyên tử trong cấu trúc tinh thể được thừa nhận trước đó. Điều đó gợi ý rằng các nguyên tử bạc đã tham gia vào quá trình tạo mầm sẽ tiếp tục tham gia vào quá trình phát triển tinh thể.

Hình ảnh SHG quét độc nhất cung cấp bằng chứng về nguồn gốc của tính chất quang phi tuyến trong vật liệu. Kết quả cho thấy các hạt tinh thể có hướng hoạt động quang phi tuyến bất đối xứng phản ánh hướng phát triển có tính chọn lọc chứ không đồng đều về mọi hướng của cấu trúc tinh thể.

Nghiên cứu cũng làm rõ ưu điểm của vật liệu composite gốm thủy tinh khi mà các tính chất bất đối xứng vi mô có thể bị tính đối xứng vĩ mô điều chỉnh dẫn tới sự đồng nhất của tính chất quang phi tuyến. Ưu điểm này giúp mở ra nhiều triển vọng ứng dụng trong tương lai.

#### LỜI CẢM ƠN

Một trong các tác giả (TS. Lộ Nhật Trường) xin bày tỏ lòng biết ơn tới Quỹ Phát triển Khoa học &

Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), Trường Tiến sĩ Quốc tế về Vật liệu Chức năng (IDS-Funmat), là một trong những chương trình Erasmus Mundus của Cộng đồng Châu Âu, đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

## THAM KHẢO

- [1] J. Butet *et al.*, “Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1717–1721, 2010, doi: 10.1021/nl1000949.
- [2] D. Cotter *et al.*, “Nonlinear optics for high-speed digital information processing,” *Science (80-. )*, vol. 286, no. 5444, pp. 1523–1528, 1999, doi: 10.1126/science.286.5444.1523.
- [3] T. Komatsu and T. Honma, “Optical Active Nano-Glass-Ceramics,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 125–135, 2013, doi: 10.1111/ijag.12023.
- [4] H. Tao, X. Zhao, and Q. Liu, “Optical non-linearity in nano- and micro-crystallized glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 377, pp. 146–150, 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.02.001.
- [5] L. N. Truong *et al.*, “Second harmonic generation in germanotellurite bulk glass-ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 4, pp. 1412–1423, 2017, doi: 10.1111/jace.14745.
- [6] Y. Yamazaki, Y. Takahashi, R. Ihara, and T. Fujiwara, “Ultra-low propagation losses in fresnoite-type precipitated crystallized glasses,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 3, 2014, doi: 10.1063/1.4862888.
- [7] T. Fujiwara, T. Honma, Y. Takahashi, and Y. Benino, “Photonic Crystallized Structures in Glass,” vol. 1167, pp. 1161–1167, 2004.
- [8] N. S. Prasad, J. Wang, R. K. Pattnaik, H. Jain, and J. Toulouse, “Preform fabrication and drawing of KNbO<sub>3</sub> modified tellurite glass fibers,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 6-7 SPEC. ISS., pp. 519–523, 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.069.
- [9] H. Jain, “Transparent ferroelectric glass-ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 306, no. February 2013, pp. 111–127, 2004, doi: 10.1080/00150190490458446.
- [10] A. I. Sánchez-Vázquez, J. J. Ruiz-Valdés, E. Ramírez-Blanco, A. Álvarez-Méndez, and S. M. De La Parra Arciniega, “Synthesis, characterisation and kinetic study of a glassy material in the BaO-TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system obtained by a traditional glass fusion-casting method,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 380, no. 8, pp. 65–70, 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.09.005.
- [11] A. A. Kaminskii *et al.*, “Pure and Nd<sup>3+</sup>-, Pr<sup>3+</sup>-Ion Doped Trigonal Acentric LaBGeO<sub>5</sub> Single Crystals Nonlinear Optical Properties, Raman Scattering, Spectroscopy, Crystal-Field Analysis, and Simulated Emission of Their Activators,” *Phys. Status Solidi*, vol. 125, no. 2, pp. 671–696, 1991, doi: 10.1002/pssa.2211250227.
- [12] N. Toyohara, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, “Enhancement of second harmonic intensity in thermally poled ferroelectric nanocrystallized glasses in the BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system,” *Solid State Commun.*, vol. 140, no. 6, pp. 299–303, 2006, doi: 10.1016/j.ssc.2006.08.030.
- [13] K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato, and K. Matusita, “Optical properties of transparent glass-ceramics in K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 189, no. 1–2, pp. 16–24, 1995, doi: 10.1016/0022-3093(95)00227-8.
- [14] H. G. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka, and K. Hirao, “Transparent tellurite-based glass-ceramics with second harmonic generation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 208, no. 3, pp. 303–307, 1996, doi: 10.1016/S0022-3093(96)00518-2.
- [15] H. G. Kim and T. Komatsu, “Fabrication and properties of transparent glass-ceramics in Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> system,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, no. 13, pp. 1149–1151, 1998, doi: 10.1023/A:1006604721263.



- [16] R. Sakai, Y. Benino, and T. Komatsu, “Enhanced second harmonic generation at surface in transparent nanocrystalline TeO<sub>2</sub>-based glass ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 14, pp. 2118–2120, 2000, doi: 10.1063/1.1313805.
- [17] E. D. Jeong *et al.*, “Structure of a nanocrystalline phase with second harmonic generation,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 51, no. SUPPL. 1, 2007, doi: 10.3938/jkps.51.32.
- [18] E. D. Jeong *et al.*, “Thermal properties and crystallization kinetics of tellurium oxide based glasses,” *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 8, no. 6, pp. 417–420, 2007.
- [19] G. Monteiro, L. F. Santos, J. C. G. Pereira, and R. M. Almeida, “Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2695–2701, 2011, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.062.
- [20] T. Verbiest, K. Clays, and V. Rodriguez, *Second-order Nonlinear Optical Characterization Techniques*, 1st Editio. 2009. doi: 10.1201/9781420070736.
- [21] H. Vigouroux *et al.*, “Synthesis and multiscale evaluation of LiNbO<sub>3</sub> - Containing silicate glass-ceramics with efficient isotropic SHG response,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 19, pp. 3985–3993, 2012, doi: 10.1002/adfm.201200651.
- [22] H. Vigouroux *et al.*, “Crystallization and second harmonic generation of lithium niobium silicate glass ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 7, pp. 2080–2086, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04416.x.

## MICRO-BASED NONLINEAR OPTICAL PROPERTY OF CERAMIC PART IN GERMANOTELLURITE GLASS CERAMICS

**Abstract.** Germanotellurite glass-ceramic composite is composed of star-shaped crystalline grains distributed within the network of tellurite-based glass. The crystal structure of the ceramic phase was determined to be  $K[\text{Nb}_{1/3}\text{Te}_{2/3}]_2\text{O}_{4.8}$ . The formation and growth as well as the microstructure of these ceramic phase particles were investigated by analysis technology. The structure of the ceramic phase has been investigated by micro micro-analytic tools such as wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS) and micro second harmonic generation characterization system (micro-SHG). The data were compared with nonlinear optical properties of this material. Difference in elementary composition and crystal morphology in the ceramic phase compared with the glass substrate was determined by the composition intensity mapping.

**Key words:** Glass ceramic, second harmonic generation, germanotellurite

*Ngày nhận bài:* 20/12/2022

*Ngày chấp nhận đăng:* 10/5/2024