

图4 $Y_{0.63}Er_{0.3}Tm_{0.17}PP$ (a)和 $Y_{0.7}Er_{0.3}PP$ (b)晶体的X-射线结构分析谱图

参 考 文 献

1 H. G. Danielmeyer *et al.*, *J. Crystal Growth*, **23**

(4), 298 (1974)
 2 于亚勤 *et al.*, 发光与显示, **2**, 57 (1982)
 3 于亚勤 *et al.*, 发光与显示, **6**, 230 (1985)
 4 于亚勤 *et al.*, 无机材料学报, **2**(2), 105(1987)
 5 王继扬 *et al.*, 人工晶体, **10**(3), 106 (1987)
 6 E. P. Chicklis *et al.*, Electro-optics/Laser 78 Conference Exposition, 531~537
 7 D. P. Dever *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 123 (1971)
 8 A. M. Prochorov *et al.*, *Solid State Phys.* (10), 69 (1977)
 9 A. M. Морозов *et al.*, *Оптика и спектроскопия*, **39** (I-3), 605 (1975)
 10 M. Beucher, *et al.* Proc. 6th Rare Earth Research Conf., Paris 1969, 323

(收稿日期: 1988年1月11日)

有机非线性光学晶体 POM 的研制

李宋贤 陈建中 董美斌 王家和
 (福州大学化学系)

吴柏昌
 (中国科学院福建物构所)

Development of organic nonlinear optical crystal POM

Li Songxian, Chen Jianshong, Dong Meibin, Wang Jiahe
 (Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou)

Wu Bochang
 (Fujian Institute of Matter Structure, Academia Sinica, Fuzhou)

摘要: 本文探索了 POM 的合成条件和单晶生长条件,测定了单晶的透光曲线和光损伤阈值。计算了 POM 单晶 I 类和 II 类位相匹配曲面轨迹,给出了实验验证结果。

关键词: 非线性光学, 晶体生长

一、引 言

POM(3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧)晶体具有优良非线性光学性能的报道起始于 1981 年法国 J. Zyss 等的工作^[1]。作者在探讨有机分子晶体的电子结构与倍频效应的关系时,也发现 POM 可能具有优良的倍频性能^[2]。

POM 单晶有相当宽的透明波段、较高的光损伤阈值和非线性光学系数 ($d_{33}^{KDP}:d_{33}^{Yrea}:d_{33}^{POM}=1:3.1:14.3$)^[1]及较高的转换效率,因而它特别可望应用于

新型的低功率半导体激光器、光参量振荡、光参量放大器、波导等器件。

本文主要探讨了 POM 的合成条件、溶剂的筛选、介稳区的测定、降温量的控制、线性光学性能的测定、位相匹配的理论计算和验证、倍频系数及其转换效率的测定等方面的工作。

二、POM 的合成

1. 晶体的合成

POM 是由 3-甲基吡啶经氧化和硝化两个步骤

合成得到的。氧化步骤是在冰醋酸存在下于 70°C 由 30% H₂O₂ 完成氧化的；而硝化步骤是在浓硫酸存在下于 100°C 由发烟硝酸完成硝化的。但是每一步骤都需通过一系列相应的萃取分离、减压蒸馏和结晶提纯，才能得到符合要求的产物。

采用丙酮提纯后的 POM 为淡黄色透明晶体，熔点测得为 136° ± 0.5°C，与文献值^[3]一致。从红外光谱的测定亦证实了合成的产物确为 POM，与红外谱图 *14260 一致。

2. 单晶的定向和外形

POM 属正交晶系，其三根轴是互相垂直的，文献^[4]报道了它的结构，其晶胞参数 $a=1.2359\text{ nm}$ ， $b=0.6111\text{ nm}$ ， $c=0.5132\text{ nm}$ 。因此，只要先认定某一方向，测其轴长，与文献值对照，就能确认晶轴。本文采用 X-射线转动法测定了某二个方向的晶胞参数，然后与文献值比较，就能使晶体定向。再根据倒易点阵晶面角公式，计算两个晶面的法线夹角，与实测的晶面角比较，就可定出各个晶面指数。

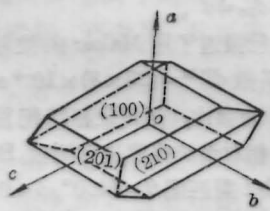


图1 POM 晶体的外形

完整的 POM 单晶的外形如图 1 所示。它是由坡面(201)、(20 $\bar{1}$)、(2 $\bar{1}$ 0)、(210)和锥面(210)、(2 $\bar{1}$ 0)、(210)、(2 $\bar{1}$ 0)以及平行双面(100)、(100)十个晶面所构成。

三、POM 单晶的生长

1. 溶剂的筛选

文献[1]曾报道用三氯甲烷作为 POM 单晶生长的溶剂，由于三氯甲烷的毒性大，而单晶生长也不理想，故不宜采用。文献[5]还使用乙酸甲酯、乙腈和二氯乙烷做为溶剂。用乙酸甲酯为溶剂，长出的单晶呈片状；乙腈溶剂长出的单晶外型不够好；而二氯乙烷的毒性大，都有不足之处。本文还在乙醇、丙酮、水及其混合溶剂中进行过筛选，最后发现以丙酮为溶剂，POM 的溶解度及其温度系数都比较适当，而长出的 POM 单晶完整透明。虽然存在沸点较低、易挥发的缺点，不过只要选择在较低温度下生长晶体，这一缺点可以得到克服。

2. 介稳区的测定

采用光学效应法测定了 POM 在丙酮溶液中的溶解度曲线。同时分别测定不同浓度溶液的一次成核和二次成核的雪崩点，绘成的过饱和度曲线和溶解度曲线均示于图 2 中。

由图 2 可见，随着温度的增大，介稳区变窄，溶液的稳定性将减小。

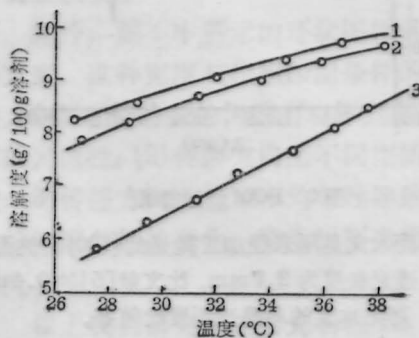


图2 溶解度和过饱和度曲线
曲线 1——一次成核；2——二次成核；3——溶解度

3. 生长条件的控制

为了得到高质量的单晶，原料必须认真纯化。合成中反应物的残留量、副产物等杂质都会影响单晶的生长，为此，应严格进行萃取、蒸馏、重结晶等操作。配制好的溶液还需通过吸附剂进行一次纯化，然后再用砂芯漏斗减压抽滤。培养液要进行数小时的过热处理，才使之自然降温，降到比饱和点高 0.5°C，维持了 3 小时后下种，待籽晶表面微溶后，才降温至饱和点，开始正常生长。

在通常情况下，刚下种时的降温量要控制得小，3~5 天后慢慢加大到 0.1°C/day 左右。籽晶采用 C 切片，表面进行抛光处理，并用丙酮清洗，然后立即吸干。

POM 单晶较常出现的缺陷是在 {100} 面上产生添晶，一旦温度波动较大，或降温量过大时，就容易形成添晶。另一缺陷是楔化，其原因是杂质的存在和太低的过饱和度，采用 C 切片比 c 方向自然锥面的籽晶更不易楔化。经过不断探索，现已培养出 6 × 12 × 20 mm³ 光学均匀性良好的 POM 单晶。

四、POM 单晶性能的测定

1. 透过波段和透光率的测定

采用 Lambda 9 型 UV/VIS/NIR 光谱仪进行透光率实验，显示透过波段范围在 0.47~2.0 μm 之间，见图 3。对 1.06 μm 和 0.53 μm 的透过率分别为 87% 和 67%；对 1.30 μm 和 1.55 μm 的透过率分别为 87% 和 85%。其透过率比文献[5]的报道

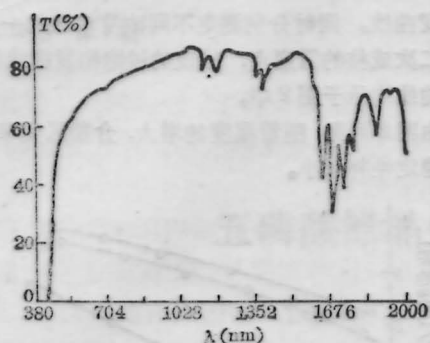


图3 POM透过曲线

值略高,而本文是用未经加工抛光的{100}自然面作透光面,透光长度为2.7mm,比文献[5]的0.4mm厚得多。可见本文的单晶透明度比较好。

2. 位相匹配的理论计算和验证

为了提高倍频效率,常采用位相匹配技术,并在位相匹配条件下寻求满足使有效非线性系数达到最大值的条件。

本文采用文献[6]的程序计算了1.064 μm时POM的位相匹配角及有效非线性系数 d_{eff} ,其结果如图4和图5所示。对I型匹配最佳匹配角为 $\theta=54.0^\circ$, $\phi=0^\circ$,此时 $d_{eff}/d=-0.9504$,该匹配角与文献[1]报道的相同。

对于II型匹配最佳匹配角是 $\theta=63.1^\circ$, $\phi=$

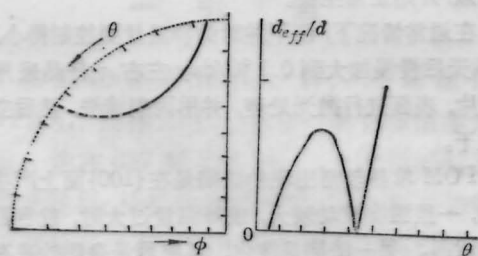


图4 POM位相匹配角和 d_{eff}/d (I型)

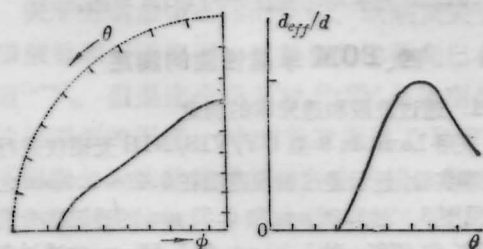


图5 POM位相匹配角和 d_{eff}/d (II型)

34.4° ,此时 $d_{eff}/d=0.8559$ 。

作者加工了一块 $2.0 \times 6.3 \times 4.0 \text{ mm}^3$ POM晶体,匹配角为 $\theta=54.0^\circ$, $\phi=0^\circ$,由上海交通大学验证了I型位相匹配曲线。其实验结果如表1。将实验点描绘在极射赤平投影图上,与计算结果符合较好。

表1 POM的I型匹配角实验验证数据

θ	54.0°	54.0°	54.1°	53.9°	53.6°
	53.4°	53.2°	52.9°	52.6°	
ϕ	0°	0.6°	1.1°	1.7°	2.9°
	4.0°	5.1°	6.3°	7.4°	

对于II型匹配,加工了一块 $\theta=63.1^\circ$, $\phi=34.4^\circ$ 的POM晶体,经1.064 μm的倍频实验,获得相当强的绿光,证实了计算结果。

3. 倍频系数的测定

POM晶体的点群为222,相应地有三个不等的三阶张量元,考虑了Kleiman近似后,其非线性系数 $d_{14}=d_{25}=d_{36}=d$ 。

文献[1]已报道了用Maker条纹法测定POM晶体的倍频系数 $d^{POM}=(23 \times 3) \times 10^{-9} \text{ e. s. u.}$ 。作者以KDP晶体为参比,运用位相匹配法对POM和KDP晶体的相对谐波强度进行测量。POM和KDP晶体的切型分别按I型匹配 $\theta=54.0^\circ$, $\phi=0^\circ$ 和 $\theta=41^\circ$, $\phi=45^\circ$;通光长度L分别为3.1mm和3.3mm时,测得 $I^{2\omega}$ 分别为160和0.8。而相对倍频系数可由下式计算。

$$\frac{d_{eff}^{POM}}{d_{eff}^{KDP}} = \frac{L_K}{L_P} \cdot \sqrt{\frac{n_{p,2} \cdot n_{p,1} \cdot I_p^{2\omega}}{n_{k,2} \cdot n_{k,1} \cdot I_k^{2\omega}}} \quad (1)$$

在分析测量结果时,本文引进了如下的修正值:折射率修正因子=1.1, KDP晶体的倍频系数的有效因子=0.66,吸收因子=0.59;取POM的基波和谐波的吸收系数分别为0.77和1.88 cm^{-1} [1]。经过这些修正后的计算结果是 $d^{POM}=14d_{14}^{KDP}$,与文献[1]报道的 $d^{POM}=13.5 \pm 1d_{36}^{KDP}$ 相接近。

4. 转换效率的测定

曾将一块拟加工做为OPO/OPA试验的晶片($\theta=52.5^\circ$, $\phi=0$,与I型位相匹配角稍有偏差),分别在上海光机所和福建物构所测得POM在1.064 μm的转换效率 η 为32.2%和35.7%。

5. 光损伤阈值的测定

将一块 $6 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 的POM自然晶片经粗抛光后在上海光机所进行光损伤阈值的测试,使用透镜聚焦,激光光源的脉宽为10ns,测定的结果与文献值[1]的比较列于表2。

表2 POM晶体的光损伤阈值

波 长	脉 宽	实 验 值	脉 宽	文 献 值
0.53 μm	10ns	170 MW/cm ²	20ns	50 MW/cm ²
1.06 μm	10ns	1070 MW/cm ²	20ns	2GW/cm ²

6. 温度承容宽度的测定

温度承容宽度是指当 $I^{2\omega}$ 降到原来一半时所能承受的温度变化。在福建物构所测定的温度承容宽度为 5~6°C。

五、结 论

本文已合成出高纯度的 POM 晶体,并筛选出较满意的溶剂。通过介稳区的测定,已能确定合理的单晶生长温度范围。生长初期的降温量必须严格控制,选用 C 切片的籽晶不易产生楔化。通过对单晶性能的测试,证实 POM 单晶在 0.47~2.0 μm 之间是透明的,具有高的光损伤阈值 D_2 , 在 1.064 和 0.532 μm 的 D_2 分别为 1071 和 173 MW/cm²。计算了 POM 的两种类型的位相匹配曲面,其中 I 型匹配得到实验验证。同时测得该方向的非线性光学系数 $d_{PM}^{DOM} = 14d_{14}^{KDP}$, 而具有较高的转换效率。因而

POM 晶体具有相当广阔的应用前景。

本文在性能测试方面得到上海光机所杨香春高级工程师和上海交通大学谢绳武教授的热忱支持,在晶体加工方面得到福建物构所黄躬泛等同志的热情帮助,顺致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 J. Zyss *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4800(1981)
- 2 李宋贤 *et al.*, *中国激光*, **12**(12), 713(1985)
- 3 N. Rabjohn, *Organic Syntheses*, 1963, I, 114
- 4 M. Shiro *et al.*, *Acta Crystallogr. Sect.*, **B33**, 1549 (1977)
- 5 R. Hierle *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **69**, 545(1984)
- 6 谢绳武 *et al.*, *上海交通大学学报*, **1**, 37(1983)
- 7 J. Zyss, *J. Non-crystalline Solid*, **47**, 211(1984)

(收稿日期: 1988年8月30日)

新型吡喃类激光染料的研究*

程铸生 马海麟

(华东化工学院,上海)

Novel pyran lasing dyes

Cheng Zhusheng, Ma Hailing

(East China University of Chemical Technology, Shanghai)

摘要: 本文报道新近合成的蓝-绿波段的 10 个激光染料,测定了这些染料的光谱数据,并用 YAG 激光器或 N₂ 激光器作泵浦源,研究了它们的激光特性。

关键词: 吡喃类激光染料

一、前 言

蓝-绿光区的染料激光适用于水下电视、通讯、照明、监视和测距,因而在军事上很受重视。目前,在这一波谱范围内的激光染料存在着转换效率

不高、调谐范围较窄,稳定性不好等问题。因此,寻找这一波段的性能优良的染料具有一定的意义。

荧光通常是发生在具有刚性平面结构的 σ 电子共轭体系中。 σ 电子的共轭度愈大,分子的平面性愈

* 本课题为中国科学院基金项目。