

新型有机金属络合物倍频材料——ATCC 单晶的线性及非线性光学性能研究*

张 因 蒋民华 袁多荣 许 东 邵宗书 陶绪堂

(山东大学晶体材料研究所, 250100)

提要: 本文对新型有机金属络合物非线性倍频材料——二氯三丙烯基硫脲合镉(ATCC)的线性及非线性光学性能进行了全面测试,分析了其结构与性能之间的关系。

关键词: 有机金属络合物, 倍频, 非线性测量

Study on the linear and nonlinear optical properties of the novel organometallic complex frequency-doubling material——ATCC crystal

Zhang Nan, Jiang Minhua, Yuan Duorong, Xu Dong, Shao Zongsu, Tao Xutang

(Institute of Crystals, Shandong University, Jinan)

Abstract: A novel nonlinear frequency-doubling material of organometallic complex——tri-allylthiourea cadmium chloride (ATCC for short) is reported for the first time, which is explored by using powder screening method according to the "double-radical structure model". Comprehensive study is carried out on the linear and nonlinear optical properties of the ATCC crystal, and the efficient nonlinear coefficients have been obtained.

Key words: organometallic complex, frequency-doubling, nonlinear optical measurements

一、引 言

近年来,在探索非线性晶体新材料的过程中,人们对具有强的非线性效应的有机晶体产生了很大兴趣。但是,由于有机晶体是借助于分子间范德瓦耳力弱的相互作用,故其机械强度弱且化学稳定性较差;另外,有机分子中大都含有共轭 π 键,使其紫外透光受到限制,截止波长大多在500nm左右。我们总结了有机与无机结构的特点,将无机畸变多面体与有机分子共轭体系相结合,提出了双重基元结构模型^[1],并以此为指导,在有机金属络合物这一新的非线性光学材料领域探索出了BTCC, TSCCC等具有宽的透光范围和较强的非线性效应的优良非线性倍频材料。ATCC是我们利用粉末筛选实验探索出的又一有机金属络合物非线性新材料。我们用降温法从水溶液中长出了 $30 \times 30 \times 25$ mm的优质透明大单晶,分析了其结构,测

收稿日期:1989年12月4日。

* 国家教委大基金资助项目。

量了晶体的透射光谱、光损伤阈值及其折射率；并用马克条纹法测量计算了全部非线性系数，对其折射率进行了精确修正，得出了 ATCC 晶体的有效非线性系数。

二、晶体生长、结构及一般性质

我们用降温法从水溶液中生长出了 $30 \times 30 \times 25$ mm 的大单晶。用 71 型显微硬度计测量三个面的显微硬度，并换算成莫氏硬度，结果列于表 1。

表 1 ATCC 单晶硬度

晶面	显微硬度	莫氏硬度
0001	57.95	2.71
10 $\bar{1}0$	59.44	2.73
11 $\bar{2}0$	38.16	2.36

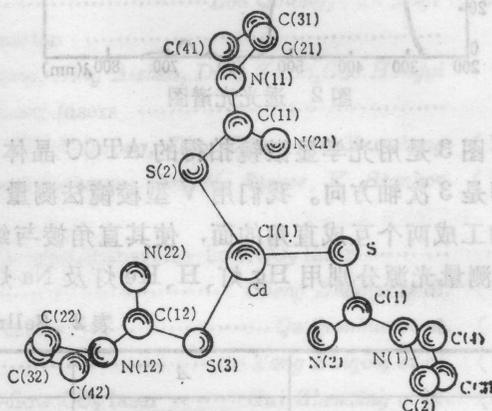


图 1 分子构型图

ATCC 晶体室温下不潮解、不风化，环境稳定性好。热分析结果表明：晶体熔点为 101.4°C ，分解点为 194°C 。

ATCC 晶体分子结构式为



分子式是 $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S})\text{Cl}_2$ 。图 1 为其分子构型图。从其结构上看，ATCC 分子是由 $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S})\text{Cl}]^+$ 离子与 Cl^- 离子构成，中心离子 Cd^{2+} 与三个丙烯基硫脲中的 S 原子配位形成畸变四面体构型，且四面体畸变取向一致，正有利于微观效应的叠加，这就使其非线性效应得到了加强。四圆衍射仪测量晶体结构结果表明^[2]：ATCC 晶体属三方晶系， $3m$ 点群，空间群为 R_{3c} ，取六角坐标系的晶胞参数为：

$$a = 1.1527(4) \text{ nm}, b = 2.7992(6) \text{ nm}, V = 3222(1) \times 10^{-3} (\text{nm})^3,$$

$$Z = 6, D_o = 1.65 \text{ G/cm}^3, D_m = 1.63 \text{ G/cm}^3$$

三、晶体的线性光学性质

ATCC 晶体光学均匀性优良。我们使用日立-340 型分光光度计，测得晶体透射光谱曲线如图 2 所示。测量晶片厚 16.52 mm，通光方向 $[\bar{1}10]$ 。

我们使用 YAG 脉冲激光器及 SCIENZTECH 362 功率计，对晶体的抗光伤能力进行了测试，其损伤阈值为 320 MW/cm^2 ，测量时所用激光脉宽 10 ns ，前置小孔光阑孔径为 2 mm 。

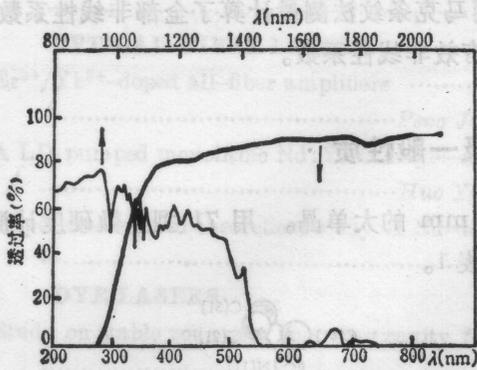


图 2 透光光谱图

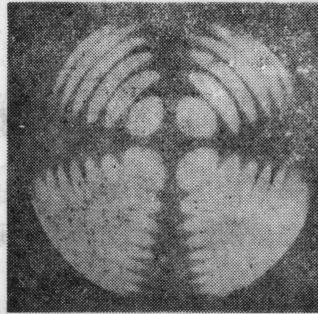


图 3 锥光图

图 3 是用光学显微镜拍得的 ATCC 晶体[0001]方向锥光图照片。ATCC 是单轴晶体,光轴即是 3 次轴方向。我们用 V 型棱镜法测量了晶体的折射率,并进行了拟合外推。首先将晶体加工成两个互成直角的面,使其直角棱与结晶学 z 轴(光轴)平行即可测出其主折射率 n_o 、 n_e 。测量光源分别用 Hg 灯、H、He 灯及 Na 灯测出了可见光部分几个波长的折射率。

表 2 Sellmier 方程系数

	A	B	C	D
n_e	2.6708330	0.0296200	0.0351027	0.0076829
n_o	2.863771	0.0393468	0.0420869	0.0098325

用计算机进行拟合,则 ATCC 晶体的折射率的 Sellmier 方程可表示为

$$n_i^2 = A_i + B_i/(\lambda^2 - C_i) - D_i\lambda^2 \quad (i=1, 2)$$

式中, λ 以 $1 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ 为单位, 方程系数列于表 2。

由此得到 $0.532 \mu\text{m}$ 及 $1.064 \mu\text{m}$ 处晶体的折射率为

$$n_e^o(1.064 \mu\text{m}) = 1.63986;$$

$$n_o^o = 1.69963;$$

$$n_{2\omega}^e(0.532 \mu\text{m}) = 1.66977;$$

$$n_{2\omega}^o = 1.73905$$

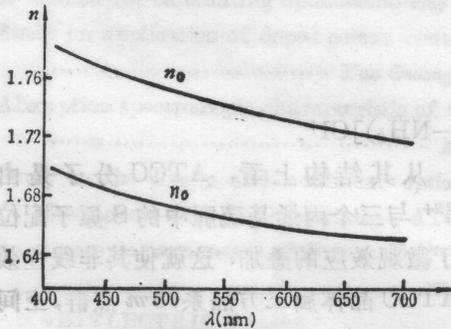


图 4 折射率色散曲线

图 4 为折射率色散曲线。由测量结果可知: ATCC 晶体是负单轴晶。另外, 折射率的计算值与测量值的最大误差不超过 2.735×10^{-5} 。

四、非线性系数测量

对 $3m$ 晶类, 非线性系数张量中有八个非零张量^[3]。其 d_{ijk} 矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

根据 Kleinman 对称关系^[4]: $d_{31}=d_{15}$, 则其非线性极化 \mathbf{P} 分量为

$$\left. \begin{aligned} P_x &= d_{31}E_zE_x - d_{22}E_yE_x \\ P_y &= -d_{22}E_x^2 + d_{22}E_y^2 + d_{15}E_zE_y \\ P_z &= d_{31}E_x^2 + d_{31}E_y^2 + d_{33}E_z^2 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

晶体有三个独立的非线性系数。我们加工一块(11 $\bar{2}$ 0)片晶体, 用马克条纹法^[5]即可测出全部非线性系数, 测量厚度是 1.694 mm, 晶片两表面都经过精细抛光, 平行度偏差在 1' 内。

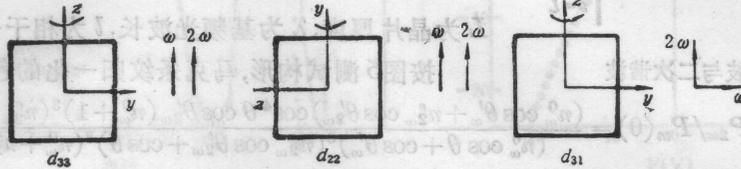


图5 马克条纹测试构形图

我们用 520 型 Nd:YAG 激光器, 此激光器以 TEM₀₀ 模运转, 石英晶体声光调 Q, 调制频率范围 1~40 kHz, 光束直径约为 0.7 mm。本激光器稳定性好, 长时间运转强度前后变化 <3%, 探测部分采用线性高灵敏度光电倍增管和 M162、M165、Boxcar 门控积分仪, 信号经放大后送入函数记录仪记录。

图 5 是测试所用晶体取向和构形图, 图中 ω 与 2ω 分别为起偏器和检偏器的偏振方向。图 6 是测得的马克条纹图形。

当一个平面平行的晶体板绕垂直于激光光束的轴回转时, 观察到了二次谐波信号中出现干涉条纹, 这些条纹是由自由与强迫二次谐波之间的位相失配导致的。垂直入射时, 包络函数 $P_m(0)$ 为^[5]

$$\begin{aligned} P_m(0) &= (512\pi^2/c\omega^2)d^2[16/(n_\omega+1)^3 \\ &\quad (n_{2\omega}+1)^3]p^2(0)R(0) \\ &\quad \times [2n_{2\omega}/(n_\omega+n_{2\omega})] \\ &\quad \times [1/(n_\omega-n_{2\omega})^2]P_\omega^2 \end{aligned} \quad (2)$$

共轭长度为

$$l_c = \frac{\lambda}{4} |n_\omega - n_{2\omega}| \quad (3)$$

则 $P_m(0)$ 、 l_c 和 d 之间的关系为

$$d^2 = A \frac{P_m(0)}{l_c^2} \left[\frac{(n_\omega+1)^3(n_{2\omega}+1)^3(n_\omega+n_{2\omega})}{n_{2\omega}p^2(0)R(0)} \right] \quad (4)$$

而 $R(0) \approx 1 + [(n_\omega-1)/(n_{2\omega}+1)]^4$, A 对一定基频光为常数。

探测器接收到的信号实际上是谐波电场在检偏器偏振方向上的投影。自由与强迫二次谐波相互作用(见图 7)使得谐波的输出强度包含振荡因子 $\sin^2 \psi$ 。其中 ψ 取如下形式:

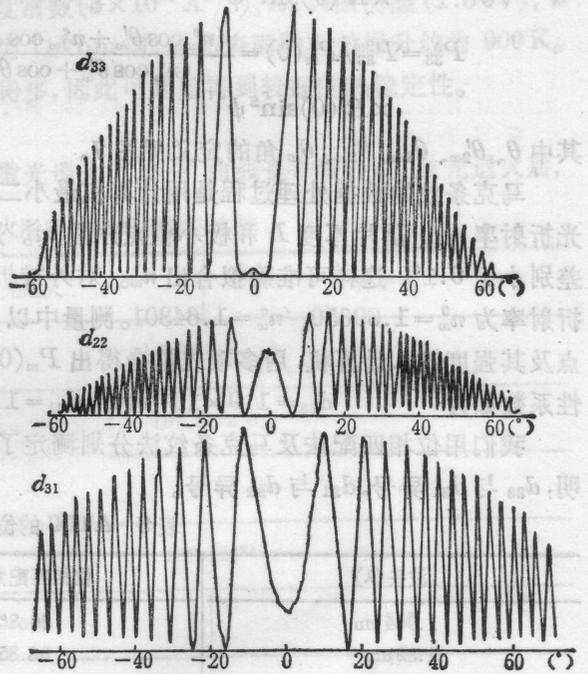
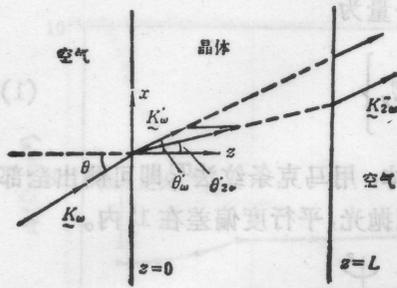


图6 马克条纹图形



$$\psi(\theta) = \frac{\pi}{2} L/l(\theta) \tag{5}$$

$$l_{31}(\theta) = \frac{\lambda}{4} (n_{\omega}^0 \cos \theta'_{\omega} - n_{2\omega}^e \cos \theta'_{2\omega})^{-1} \tag{6}$$

$$l_{22}(\theta) = \frac{\lambda}{4} (n_{\omega}^0 \cos \theta'_{\omega} - n_{2\omega}^o \cos \theta'_{2\omega})^{-1} \tag{7}$$

$$l_{33}(\theta) = \frac{\lambda}{4} (n_{\omega}^e \cos \theta'_{\omega} - n_{2\omega}^e \cos \theta'_{2\omega})^{-1} \tag{8}$$

L 为晶片厚度, λ 为基频光波长, l 为相干长度。

图 7 基波与二次谐波

按图5测试构形, 马克条纹归一化的包络函数经推导

为

$$P_{31}^N = P_{2\omega}/P_m(0) = \frac{(n_{\omega}^0 \cos \theta'_{\omega} + n_{2\omega}^e \cos \theta'_{2\omega}) \cos^4 \theta \cos \theta'_{2\omega} (n_{\omega}^0 + 1)^3 (n_{2\omega}^e + 1)^3}{(n_{\omega}^0 \cos \theta + \cos \theta'_{\omega})^3 (n_{2\omega}^e \cos \theta'_{2\omega} + \cos \theta)^3 (n_{\omega}^e + n_{2\omega}^e)} \times R'(\theta) \sin^2 \psi \tag{9}$$

$$P_{22}^N = P_{2\omega}^o/P_m(0) = \frac{(n_{\omega}^o \cos \theta_{\omega} + n_{2\omega}^o \cos \theta'_{2\omega}) \cos^4 \theta \cos \theta'_{2\omega} (n_{\omega}^o + 1)^3 (n_{2\omega}^o + 1)^3}{(n_{\omega}^o \cos \theta'_{\omega} + \cos \theta)^3 (n_{2\omega}^o \cos \theta'_{\omega} + \cos \theta)^3 (n_{\omega}^o + n_{2\omega}^o)} \times R'(\theta) \sin^2 \psi \tag{10}$$

$$P_{33}^N = P_{3\omega}^e/P_m(0) = \frac{(n_{\omega}^e \cos \theta'_{\omega} + n_{2\omega}^e \cos \theta'_{2\omega}) \cos^4 \theta \cos \theta'_{2\omega} (n_{\omega}^e + 1)^3 (n_{2\omega}^e + 1)^3}{(n_{\omega}^e \cos \theta'_{\omega} + \cos \theta)^3 (n_{2\omega}^e \cos \theta'_{2\omega} + \cos \theta)^3 (n_{\omega}^e + n_{2\omega}^e)} \times R'(0) \sin^2 \psi$$

其中 θ 、 $\theta'_{2\omega}$ 、 $\theta_{2\omega}$ 、 θ'_{ω} 、 θ_{ω} 角的定义见图 7。

马克条纹的数据处理过程是用计算机最小二乘法程序拟合了相干长度。拟合参数取倍频光折射率 $n_{2\omega}$ 、晶片厚度 L 和极小值点序数 m 。从结果看, 极小值位置的拟合精度很高, 角度差别小于 0.1° , 这样可准确拟合出 n_{ω} 。对外推折射率进行修正, 由拟合得到的精确基频光的折射率为 $n_{\omega}^o = 1.69650$; $n_{\omega}^e = 1.64301$ 。测量中以 ADP 晶体为标准比较样品, 将各条纹极大值点及其强度输入计算机, 用多项式拟合得出 $P_m(0)$ 。将 l_c 及 $P_m(0)$ 值代入(4)式分析得出非线性系数如为 $d_{33} = 1.9 \times 10^{-9} \text{esu}$; $d_{31} = 1.5 \times 10^{-9} \text{esu}$; $d_{22} = 0.7 \times 10^{-9} \text{esu}$

我们用位相匹配法及马克条纹法分别测定了 d_{33} 与 d_{22} 及 d_{33} 与 d_{31} 的相对符号, 结果表明: d_{33} 与 d_{31} 异号, d_{31} 与 d_{22} 异号。

表 3 ATCC 的位相匹配情形

波长(λ)	位相匹配角(θ_m^I)	最大容许失配角($\Delta\theta$)
1.064 μm	50.8°	2.1mrad
1.32 μm	38.85°	2.3mrad
0.83 μm	69.2°	1.8mrad

由表 3 看出, ATCC 晶体对 1.06 μm 波长可实现第 I 类位相匹配, $\theta_m^I = 50.77^\circ$, 当 $\theta_m^I = 50.77^\circ$, $\phi = 30^\circ$ 时, ATCC 晶体的有效非线性系数最大: $d_{\text{eff}}^{\text{max}} = 1.6 \times 10^{-9} \text{esu}$ 。对前面抗光伤实验所用 YAG 脉冲激光器 1.06 μm 光的倍频转换效率约为 20%。

参 考 文 献

- 1 许东 *et al.*, 人工晶体, **16**(1), 1(1987)
- 2 Zhang Nan *et al.*, Chinese Phys. Lett., **6**(6), 280(1989)
- 3 P. N. Butcher, Nonlinear Optical Phenomena, Ohio State University, 1968, Columbus, **284**
- 4 D. A. Kleinman, Phys. Rev., **126**, 1977(1962)
- 5 J. Jerphagnon, S. K. Kurzs, J. Appl. Phys., **41**, 1667(1970)