

高效倍频有机非线性晶体 MHBA 的 倍频光产生*

张 因 袁多荣 陶绪堂 邵宗书 蒋民华 许 东

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

摘要 本文对新型有机材料 MHBA 进行了倍频转换实验, 对调 Q Nd: YAG 脉冲激光器产生的 1064 nm 基频光的转换效率高达 58.94%; 同时产生了 400~450 nm 连续可调的蓝紫光, 转换效率约为 6%。

关键词 MHBA 晶体倍频, 蓝绿光输出

High efficiency organic nonlinear crystal MHBA and its second harmonic generation

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

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract In this paper, phase-matched second harmonic generations in a novel organic material-MHBA have been obtained. The high conversion efficiency of 58.94% for 1.06 μm \rightarrow 0.532 μm (Q-switched Nd: YAG laser) was firstly realized in organic crystal. Moreover, we have observed strong blue-violet light output, the tunable wavelength of which was 400 nm~450 nm. Conversion efficiency of about 6% for 0.83 μm \rightarrow 0.415 μm has been obtained.

Key words frequency-doubling of MHBA crystal, green and blue light output

1 引 言

我们曾研究了有机共轭分子的结构、光谱特性与非线性性能之间的关系, 得失电子基团的电子光谱及其对透光性能的影响, 寻找出了一种既有大的非线性系数又具有良好的紫外透过性的有机晶体—三一甲氧基, 四一羟基, 苯甲醛, 简称: MHBA^[1]。本文研究了 MHBA 晶体的结

收稿日期: 1991年11月18日; 收到修改稿日期: 1992年2月28日。

* 本课题为国家科委重大基金资助项目。

构与性能特点,并用 Nd:YAG 脉冲激光器及钛宝石激光器(Ti:Al₂O₃),对 MHBA 晶体进行了倍频转换实验实现了 532 nm 绿光及 400~450 nm 可调谐蓝紫外光的输出。

2 MHBA 晶体的结构特点与性能

MHBA 晶体的分子式为:C₈H₈O₃。MHBA 属单斜晶系,2 点群,空间群为 P₂₁,其晶胞参数为:
 $a = 1.4057(3) \text{ nm}$, $b = 0.7875(1) \text{ nm}$, $c = 1.5037(3) \text{ nm}$, $\beta = 115.45(1)^\circ$, $V = 1.50330 \text{ (nm)}^3$, $Z = 8$, $d_c = 1.34 \text{ g/cm}^3$ 。

图 1 为 MHBA 的分子结构图。从图中可以看到:MHBA 分子由苯环及其三个取代基组成。其中,醛基(-CHO)是一个强的吸电子基团,而羟基(-OH)为一个斥电子基团,这样就形成了得失电子基团间的电荷转移,产生偶极矩,并导致二阶极化矢量的产生。而甲氧基(-OCH₃)对分子的二阶极化矢量的强弱影响较小,但是它的存在对 MHBA 晶体结构的非对称中心性的形成起了重要作用,而晶体结构的中心非对称又是晶体具有二阶非线性效应的必要条件。另外,共轭分子中含有醛基及一个相对弱的斥电子基团羟基,有利于改善晶体的紫外透过性^[2],使晶体的紫外截止波段紫移约 100 nm(约 500→370 nm),透光波段的这一紫移具有重要意义,它使有机晶体未来用于半导体激光直接倍频,实现蓝紫光输出成为可能。

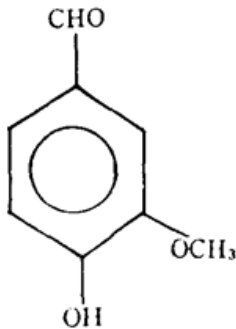


Fig. 1 Molecular structure of MHBA

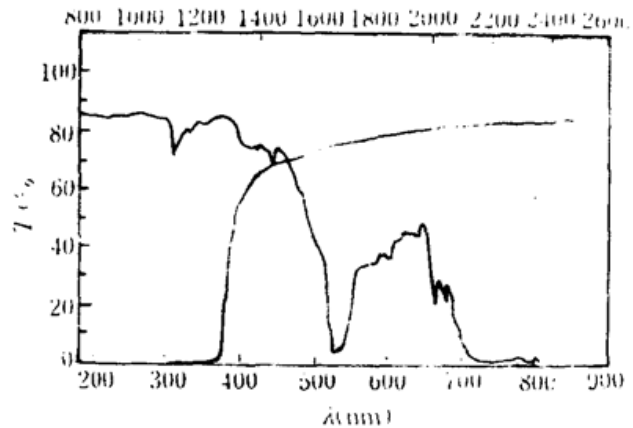


Fig. 2 Transmission curve of MHBA crystal

我们用日立-340 型分光光度计测量了 MHBA 晶体的透射光谱曲线。如图 2 所示。测量所用晶体样品是我们用降温法从有机溶剂中生长出来的。测量晶片厚度为 2.7 mm,通光方向为(010)主面。由图中可见晶体的截止波长为 370 nm,透过率为 60%以上的区域包括 400~1550 nm,最高透过率为 85%,整个通光范围为 370~1650 nm。

MHBA 晶体的熔点为 82~83 °C,用 71 型显微硬度计测得了(010)主面的显微硬度,并换算成莫氏硬度为 1.67。

我们使用 Nd:YAG 脉冲激光器及 SCIZNTECH360 功率计对晶体的抗光损伤能力进行了测试,测量所用激光脉宽为 10 ns,运转频率 10 Hz,波长为 1064 nm,在功率密度达 2GW/cm²,观察 5 min 时未见到光损伤现象。

我们用 V 棱镜法测量了晶体的三个主折射率,并用计算机拟合得到 MHBA 晶体的 Sellmeier 方程为:

$$n_i^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D \cdot \lambda^2 \quad (i = 1)$$

$$n_i^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - \frac{D}{F - \lambda^2} \quad (i = 2, 3)$$

式中, λ 以 $1 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ 为单位, 而 $i = 1, 2, 3$ 分别对应于三个主折射率 n_x, n_y, n_z , 其中 $n_x < n_y < n_z$, 方程系数 A, B, C, D 及 F 列于表 1。

Table 1 Coefficients of Sellmier equation for MHBA crystal

	A	B	C	D	F
n_x	2.3226	0.02514	0.09263	0.04720	—
n_y	2.7339	0.26352	0.064986	-0.23227	0.05997
n_z	2.9225	0.27386	0.11651	-0.22437	0.11651

利用方程内插、外推即可得到所需波长的折射率, 表 2 给出了我们实验所用两个基频光波长及其二次谐波波长处的三个主折射率的拟合值。

Table 2 Main refractive index

	1.064 μm	0.532 μm	0.830 μm	0.415 μm
n_x	1.51438	1.56241	1.52717	1.62183
n_y	1.66261	1.70331	1.66944	1.76697
n_z	1.74390	1.81376	1.75470	1.96996

图 3 是用上述拟合折射率计算得出的 MHBA 晶体对 1064 nm 及 830 nm 基频光倍频的位相匹配曲线。

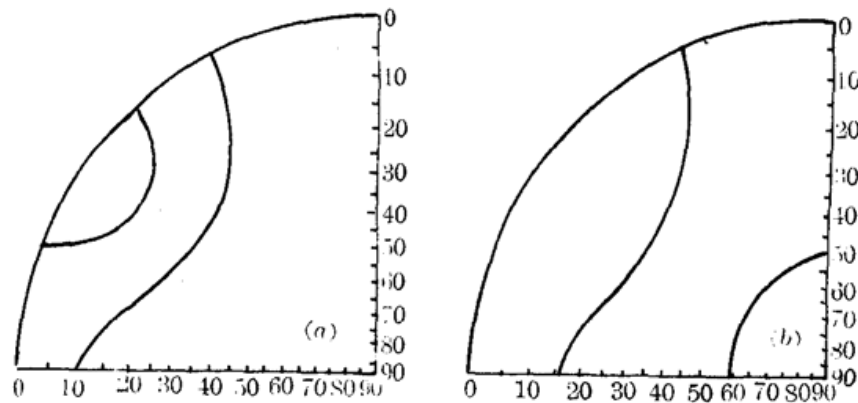


Fig. 3 Phase-matching curves

(a) 1064 nm; (b) 830 nm

3 MHBA 晶体的倍频光产生

实验所用 MHBA 晶体样品的尺寸、通光方向、厚度及此方向的 d 系数大小见表 3。

采用通常的倍频实验装置, 1.064 μm 光倍频的最大转换效率为 58.94%; II 类位相匹配条件下的最大转换效率为 25.97%。从输入功率与转换效率之间的关系看, 输入功率大转换效率反而降低。这是由于在一定的晶体厚度下当输入功率达到一定值时, 会产生饱和, 使输出功率不再增大, 从而导致转换效率下降。另外, 在测试中, 没有考虑约 5% 的棱镜反射损耗的影响。

Table 3 Conditions of MHBA samples

Wavelength	Matching type	Crystal size	Thickness	Cut direction	d_{eff}
1.064 μm	Type I	10×10×4 mm ³	4 mm	$\theta = 64^\circ, \phi = 27.59^\circ$	13.44 d_{36}^{KDP}
	Type II	10×10×3 mm ³	3 mm	$\theta = 63.55^\circ, \phi = 11^\circ$	12.56 d_{36}^{KDP}
0.830 (μm)	Type I	10×10×3 mm ³	3 mm	$\theta = 72^\circ, \phi = 25.01^\circ$	15.71 d_{36}^{KDP}

对 830 nm 光的最大转换效率为 6%，实验中由于条件所限没有具体标定波长，结果中所给出的 830 nm 光，是指加工晶体的方向是对 830 nm 光的位相匹配方向切割的，当基频光垂直入射晶体样品时产生一倍频光，而此时的基频光波长约为 830 nm。调节腔镜 M_2 可得到 800~900 nm 间任意波长的调谐基频光的输出，同时仔细调整 MHBA 样品的入射方向，即可得到 400~450 nm 的倍频光输出。实验中我们观察到了蓝光→蓝紫光→紫光的强的、稳定的、连续可调的倍频光的输出。由于所用全反镜对 400~450 nm 的倍频光也有约 30% 的吸收，再加上钛宝石激光晶体质量及 MHBA 晶体光学质量的影响，限制了晶体倍频转换效率的提高，相信通过这些条件的改善，期望能得到更好的结果。我们正进一步用 MHBA 晶体对 ps 激光倍频及光学参量放大系统的输出光倍频进行实验，并初步得到了很好的数据。

Table 4 SHG conversion efficiency

ω	2ω	Laser	Input power	Output power	Conversion efficiency	Phase matching
1.064 μm	0.532 μm	Nd : YAG	10.90 mJ	6.43 mJ	58.94%	Type I
1.064 μm	0.532 μm	Nd : YAG	31.13 mJ	14.82 mJ	47.60%	Type I
1.064 μm	0.532 μm	Nd : YAG	48.03 mJ	17.4 mJ	36.32%	Type I
1.064 μm	0.532 μm	Nd : YAG	41.47 mJ	10.77 mJ	25.97%	Type II
0.83 μm	0.415 μm	Ti : Al ₂ O ₃	0.5 mJ	0.03 mJ	6%	Type I

参加本工作的还有许祖彦教授、郑婉华、张东香等同志，在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 Tao Xutang et al., *Chinese Phys. Lett.*, **8**, 271(1991)
- 2 Tao Xutang et al., *Appl. Phys. Lett.*, (待发表)