

文章编号: 0258-7025(2001)08-0735-04

# YCOB 晶体非线性光学系数的标定及空间分布\*

王正平 宋仁波 江怀东 傅 琨 王长青 刘均海 王继扬 刘耀岗 魏景谦 邵宗书

(山东大学晶体材料国家重点实验室 济南 250100)

**提要** 通过实验确定了 YCOB 晶体的全部非线性系数,并用不同切向的 YCOB 晶体验证了由此决定的有效非线性系数的空间分布。结果表明, YCOB 晶体的有效非线性系数在第二像限的  $\theta = 67^\circ$ ,  $\phi = 143.5^\circ$  处具有最大值,为 1.73 pm/V。当长度为 5 mm 时,该切向晶体的倍频转换效率达到 41.5%。

**关键词** YCOB 晶体, 非线性光学系数, 倍频转换效率

中图分类号 O 734<sup>+</sup>.1 文献标识码 A

## Absolute Scale of Nonlinear-optical Coefficients of YCOB Crystal

WANG Zheng-ping SONG Ren-bo JIANG Hua-dong FU Kun WANG Chang-qing

LIU Jur-hai WANG Ji-yang LIU Yao-gang WEI Jing-qian SHAO Zong-shu

(National Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The whole nonlinear-optical coefficients of YCOB crystal are evaluated by PM SHG method and Maker Fringe method. The spatial distribution of  $d_{\text{eff}}$  is given. The  $d_{\text{eff}}$  reaches the maximum, 1.73 pm/V, at the direction ( $67^\circ, 143.5^\circ$ ). The SHG efficiency reaches 41.5% with a 5 mm-long YCOB crystal cut along this direction.

**Key words** YCOB crystal, nonlinear-optical coefficient, SHG efficiency

## 1 引 言

1992 年, Norrestam 等首次合成了一族新型的硼酸盐晶体, 即 ReCOB (Re =  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ )<sup>[1]</sup>。1997 年, M. Iwa 等第一次报道了 YCOB 晶体的生长、结构以及线性和非线性光学性质<sup>[2]</sup>。因为该晶体是同成分共融化合物, 所以可用 Czochralski 提拉法生长, 生长速度快、周期短, 且比较容易获得高光学质量的大块单晶。YCOB 晶体的损伤阈值很高, 实验中我们发现该值大于  $6 \text{ GW/cm}^2$ , 高于 KTP, LBO,  $\beta$ -BBO 等晶体<sup>[3]</sup>。此外, YCOB 晶体具有透光波段宽、相位匹配范围大、不潮解等优点, 因而近年来已受到人们的广泛关注。

ReCOB 晶体中的  $\text{Re}^{3+}$  被  $\text{Nd}^{3+}$  部分取代后, 具有自倍频性能。Q. Ye 等用 Nd: YCOB 作为激光介质, 得到了 16 mW 的 666 nm 自倍频红光<sup>[4]</sup>; 以 LD 抽运 Nd: GdCOB, 当吸收抽运功率为 1.25 W 时可得到 115

mW 的 530.5 nm 自倍频绿光<sup>[5]</sup>; 以波长为 829.6 nm 的钛宝石激光抽运 Nd: GdCOB, 通过自和频实现了大于 1 mW 的 465 nm 蓝光输出<sup>[6]</sup>。红、绿、蓝三原色齐备, 故可以预见此类晶体具有广阔的发展前景。

众所周知, 非线性系数的标定对于非线性光学晶体的研究具有决定性影响。由于 YCOB 属于对称性极低的单斜晶系, 在考虑 Kleinmann 对称性后独立的非线性系数仍有 6 个之多, 所以标定工作比较复杂。据我们所知, 到目前为止还未见能够将它们全部实验标定的报道。这对 YCOB 晶体在倍频、自倍频方向上的进一步开发和应用起到了阻碍作用。我们将 PM SHG 法与 Maker 条纹法相结合, 测定了 YCOB 晶体的全部非线性系数, 并且证实了由此决定的有效非线性系数  $d_{\text{eff}}$  的空间分布规律。实验表明, YCOB 晶体的最大  $d_{\text{eff}}$  不在第一像限或主平面内, 而是在第二像限, 这与人们所熟悉的 KTP, LBO,  $\beta$ -BBO 等晶体的规律不同。当  $\theta = 67^\circ$ ,  $\phi = 143.5^\circ$  时,  $d_{\text{eff}}$  有最大值 1.73 pm/V, 长度为 5 mm 的晶体倍频转换效率达到 41.5%。

\* 国家自然科学基金(项目号 69890235)和教育部科学技术研究重点(项目号 99182)资助项目。

收稿日期: 2000-05-19; 收到修改稿日期: 2000-07-07

## 2 非线性系数的完全标定

YCOB 晶体的点群为  $m$ , 空间群为  $C_m$ ,  $d_{\text{eff}}$  的对称性为  $2/m$ , 其分布需要通过两个独立的像限才能完全确定。考虑 Kleinmann 对称性后, 约化的非线性系数矩阵有如下形式

$$[d_{\text{in}}] = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{32} & 0 & d_{12} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{13} & 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

从阴离子基团理论<sup>[7]</sup>出发, 运用 CNDO 近似方法可以推断,  $d_{11}, d_{12}, d_{31}, d_{32} > 0$ , 而  $d_{13}, d_{33} < 0$ 。

在忽略光波离散效应的情况下, 晶体一、二类相位匹配的有效非线性系数可分别写作

$$d_{\text{eff}}(\text{I}) = [A_1^2 \quad A_2^2 \quad A_3^2][d_{\text{in}}] \begin{bmatrix} B_1^1 B_1^1 \\ B_2^1 B_2^1 \\ B_3^1 B_3^1 \\ 2B_2^1 B_3^1 \\ 2B_3^1 B_1^1 \\ 2B_1^1 B_2^1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$d_{\text{eff}}(\text{II}) = [A_1^2 \quad A_2^2 \quad A_3^2][d_{\text{in}}] \begin{bmatrix} A_1^1 B_1^1 \\ A_2^1 B_2^1 \\ A_3^1 B_3^1 \\ A_2^1 B_3^1 + A_3^1 B_2^1 \\ A_1^1 B_3^1 + A_3^1 B_1^1 \\ A_2^1 B_1^1 + A_1^1 B_2^1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

其中  $A_i^2, A_i^1$  分别为倍频快光与基频快光的归一化电场分量,  $B_i^1$  为基频慢光的归一化电场分量。当基频光沿  $YZ$  平面入射时,  $[A_i^2] = [1 \quad 0 \quad 0]$ ,  $[B_i^1] = [0 \quad -\cos\theta \quad \sin\theta]$ ,  $[A_i^1] = [1 \quad 0 \quad 0]$ , 将它们与 (1) 式代入 (2), (3), 可得  $d_{\text{eff}}(\text{I}) = d_{13}\sin^2\theta + d_{12}\cos^2\theta$ ,  $d_{\text{eff}}(\text{II}) = d_{31}\sin\theta$ 。同理可推得其他主平面内的  $d_{\text{eff}}$ , 结果如表 1 所示。

由 YCOB 的 Sellmeier 方程可知<sup>[8]</sup>, 当基频光波长为 1064 nm 时, 在  $ZX$  与  $XY$  两个主平面上有一类相位匹配点, 与之相关的非线性系数有  $d_{12}, d_{32}$  和  $d_{13}$ 。采用图 1 所示的实验装置, 我们用 PM SHG 法

表 1 YCOB 晶体主平面内  $d_{\text{eff}}$  的表达式

Table 1 Expression of  $d_{\text{eff}}$  in principal planes of YCOB crystal

Principal plane	Type I	Type II
$YZ$	$d_{13}\sin^2\theta + d_{12}\cos^2\theta$	$d_{31}\sin\theta$
	$d_{12}\cos\theta - d_{32}\sin\theta (0^\circ \leq \theta < \Omega, \phi = 0^\circ)$	$0 (0^\circ \leq \theta < \Omega)$
$ZX^*$	$-d_{12}\cos\theta - d_{32}\sin\theta (0^\circ \leq \theta < \Omega, \phi = 180^\circ)$	$d_{32}\sin\theta - d_{12}\cos\theta (\Omega < \theta \leq 90^\circ, \phi = 0^\circ)$
	$0 (\Omega < \theta \leq 90^\circ)$	$d_{32}\sin\theta + d_{12}\cos\theta (\Omega < \theta \leq 90^\circ, \phi = 180^\circ)$
$XY$	$d_{13}\sin\phi$	$d_{31}\sin^2\phi + d_{32}\cos^2\phi$

\*  $\Omega$  is angle of optical axis.

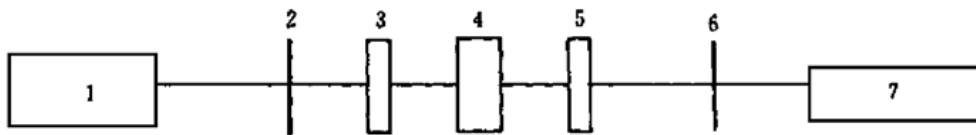


图 1 测量  $|d_{\text{eff}}|$  的实验装置图

1: Nd:YAG 激光器; 2: 光阑; 3: 起偏器; 4: 晶体; 5: 检偏器; 6: 滤色片; 7: 能量计

Fig. 1 Experimental setup for the measurement of  $|d_{\text{eff}}|$

1: Nd:YAG laser; 2: diaphragm; 3: polarizer; 4: crystal; 5: polarizer; 6: filter; 7: energy meter

测量了方向分别为  $(90^\circ, 35^\circ)$ ,  $(31.7^\circ, 0^\circ)$ ,  $(31.7^\circ, 180^\circ)$  的三块 YCOB 晶体的  $|d_{\text{eff}}|$ 。激光光源为美国 Continuum 公司生产的 PY61 型 Nd:YAG 皮秒锁模激光器, 输出波长为 1.064  $\mu\text{m}$ , 重复频率 10 Hz, 脉冲宽度 35 ps。光阑是直径为 2.5 mm 的圆孔。滤色片对

基频光 (1.064  $\mu\text{m}$ ) 的透过率为 0.4%, 对倍频光 (0.532  $\mu\text{m}$ ) 的透过率为 89.2%。实验所用的参照样品是一块长度为 5 mm 的沿  $(90^\circ, 23.6^\circ)$  切割的 KTP 晶体, 该方向的  $d_{\text{eff}}$  取为 2.45  $\text{pm/V}^{[9]}$ 。对于一类匹配的 YCOB 晶体, 起偏器与检偏器垂直放置, 对于二

类匹配的 KTP 晶体,起偏器与检偏器呈  $45^\circ$  放置,目的是保证基频光与倍频光的偏振态匹配。实验中转动晶体,直至倍频输出达到最大时读数。测量基频光能量时移去晶体、检偏器和滤色片。将实验数据代入慢变波与平面波近似条件下的倍频输出表达式<sup>[10]</sup>,得到三块晶体的  $|d_{\text{eff}}|$  (见表 2)。由表 1 所列公式计算可得  $d_{12} = 0.24 \text{ pm/V}$ ,  $d_{32} = 2.35 \text{ pm/V}$ ,  $d_{13} = -0.73 \text{ pm/V}$ 。计算中  $(31.7^\circ, 0^\circ)$  方向的  $d_{\text{eff}}$  取负值,这是因为 Maker 条纹法表明  $d_{12} \ll d_{32}$ 。其他两个方向的  $d_{\text{eff}}$  也取负值,这是由  $d_{12}$ ,  $d_{32}$  和  $d_{13}$  的符号决定的。

G. Aka 指出<sup>[11]</sup>:  $\lambda = 1200 \text{ nm}$  时, GdCOB 晶体在 YZ 平面上二类匹配点的  $d_{\text{eff}}$  约为  $0.2 \text{ pm/V}$ , 由计算

可知该点的  $\theta$  接近  $90^\circ$ , 结合表 1 得到  $d_{31} \approx 0.2 \text{ pm/V}$ 。用  $\text{Gd}_{0.34}\text{Y}_{0.66}\text{COB}$  晶体实现了  $1064 \text{ nm}$  的  $y$  轴二类非临界相位匹配, 实验测得该方向上  $d_{\text{eff}} = 0.34 \text{ pm/V}$ , 即为该晶体的  $d_{31}$ 。假定对混晶存在  $d_{\text{eff}}(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{COB}) = d_{\text{eff}}(\text{GdCOB}) * x + d_{\text{eff}}(\text{YCOB}) * (1-x)$ , 则可以推知 YCOB 晶体的  $d_{31} = 0.41 \text{ pm/V}$ 。

此外, YCOB 晶体的 Maker 条纹显示,  $d_{11} \approx 0$ , 且  $|d_{33}| = 0.68 |d_{32}|$ 。

综上所述, YCOB 的全部非线性系数都已由实验给出, 即  $d_{11} \approx 0$ ,  $d_{12} = 0.24 \text{ pm/V}$ ,  $d_{13} = -0.73 \text{ pm/V}$ ,  $d_{31} = 0.41 \text{ pm/V}$ ,  $d_{32} = 2.35 \text{ pm/V}$ ,  $d_{33} = -1.60 \text{ pm/V}$ 。

表 2 不同 YCOB 样品的  $|d_{\text{eff}}|$

Table 2  $|d_{\text{eff}}|$  of various YCOB samples

No.	1	2	3	4	5	6	7
Direction	$(90^\circ, 35^\circ)$	$(31.7^\circ, 0^\circ)$	$(31.7^\circ, 180^\circ)$	$(45^\circ, 31.8^\circ)$	$(55^\circ, 35.8^\circ)$	$(65^\circ, 36.5^\circ)$	$(70^\circ, 36.3^\circ)$
Equivalent direction			$(148.3^\circ, 0^\circ)$				
$ d_{\text{eff}} $	0.42	1.03	1.44	0.18	0.84	1.14	1.07
No.	8	9	10	11	12	13	
Direction	$(82^\circ, 35.3^\circ)$	$(82^\circ, 144.7^\circ)$	$(67^\circ, 143.5^\circ)$	$(62^\circ, 143.5^\circ)$	$(45^\circ, 148.2^\circ)$	$(37.5^\circ, 156.1^\circ)$	
Equivalent direction		$(98^\circ, 35.3^\circ)$	$(113^\circ, 36.5^\circ)$	$(118^\circ, 36.5^\circ)$	$(135^\circ, 31.8^\circ)$	$(142.5^\circ, 23.9^\circ)$	
$ d_{\text{eff}} $	0.44	1.13	1.73	1.57	0.5	1.07	

### 3 有效非线性系数的空间分布规律及证实

根据前面给出的非线性系数, 拟合了 YCOB 晶体有效非线性系数的空间分布, 如图 2 所示。为了确信该规律, 我们加工了十块空间匹配方向上的晶

体样品, 长度均为  $5 \text{ mm}$ , 用与图 1 相同的实验装置测量了它们的  $|d_{\text{eff}}|$ , 如表 2, 图 2 所示。图 2 表明, 实验结果与预计非常吻合, 从而证实了我们对非线性系数的估计。从图中可知, YCOB 晶体的最大非线性系数位于第二象限的  $(67^\circ, 143.5^\circ)$  方向上, 为  $1.73 \text{ pm/V}$ 。当长度为  $5 \text{ mm}$  时, 实验测得该方向晶体的倍频转换效率达到  $41.5\%$ 。

### 4 结论

利用 PM SHG 法和 Maker 条纹法, 测量了 YCOB 晶体的全部非线性系数, 并且证实了由此决定的有效非线性系数的空间分布。结果表明, YCOB 晶体的最大非线性系数位于第二象限的  $(67^\circ, 143.5^\circ)$  方向上, 达到  $1.73 \text{ pm/V}$ 。如果将有效非线性系数与受激发射截面两者综合考虑, 就可确定 Nd: YCOB 晶体的最佳自倍频方向。本文结论对于  $\text{ReCOB}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Y}$ ), Nd:  $\text{ReCOB}$  晶体的进一步研究具有推动意义, 对

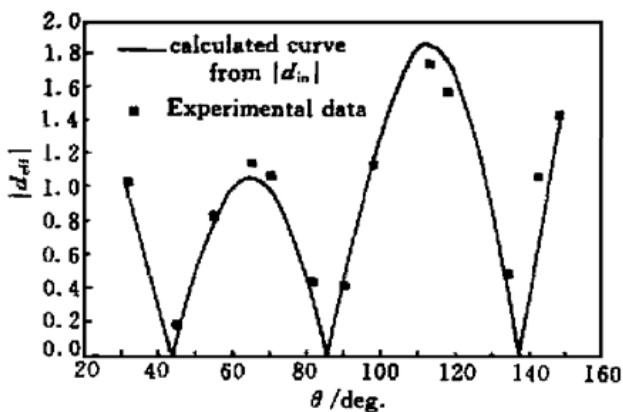


图 2 YCOB 晶体有效非线性系数的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of  $|d_{\text{eff}}|$  of YCOB crystal

于其他低对称性非线性光学晶体的探索也将产生借鉴作用。

### 参 考 文 献

- 1 R. Norrestam, M. Nygren, J. O. Bovin. Structure investigations of new calcium-rare earth (R) oxyborates with the composition  $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$ . *Chem. Mater.*, 1992, **4**: 737~ 743
- 2 M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya *et al.*. Crystal growth and optical characterization of rare-earth calcium oxyborate  $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  (Re = Y or Gd) as new nonlinear optical material. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(3A): L276~ L279
- 3 Shujun Zhang, Zhenxiang Chen, Junhua Lu *et al.*. Studies on the effective nonlinear coefficient of  $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  crystal. *J. Crystal Growth*, 1999, **205**: 453~ 456
- 4 Q. Ye, L. Shah, J. Eichenholz *et al.*. Investigation of diode-pumped, self-frequency doubled RGB lasers from Nd: YCOB crystals. *Opt. Comm.*, 1999, **164**(1/3): 33~ 37
- 5 F. Auge, F. Mougel, G. Aka *et al.*. Efficient self-frequency doubling Nd: YCOB crystal pumped by a high brightness laser diode. *Advanced Solid-State Lasers*, 1999, Paper MF7-1: 185~ 187
- 6 F. Mougel, G. Aka, A. Kahr-Harari *et al.*. CW blue laser generation by self-sum frequency mixing in Nd:  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ (Nd: YCOB) single crystal. *Opt. Mater.*, 1999, **13**: 293~ 297
- 7 C. T. Chen. Development of new nonlinear optical crystal in the borate series. *Laser Science and Technology* (Harwood Academic Publishers), 1993
- 8 F. Mougel, G. Aka, F. Salin *et al.*. Accurate second harmonic generation phase matching angles prediction and nonlinear coefficients measurements of  $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$  (YCOB) crystal. *Advanced Solid-State Lasers '99, Techn. Dig.*, **WB11**: 332~ 334
- 9 V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*. Second revised and updated edition, Berlin: Springer, 1997
- 10 Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, 1984
- 11 G. Aka, A. Kahr-Harari, F. Mougel *et al.*. Linear and nonlinear optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal,  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ . *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, **14**(9): 2238~ 2247