

文章编号: 0258-7025(2002)11-1019-04

# 粉末 SHG 法的光强角分布研究

李铭全<sup>1</sup>, 蔡志岗<sup>1\*</sup>, 李 鹏<sup>1</sup>, 江绍基<sup>1</sup>, 梁兆熙<sup>2</sup>

(中山大学<sup>1</sup> 光电材料与技术国家重点实验室<sup>2</sup>; 高分子研究所, 广东 广州 510275)

**摘要** 有机非线性光学材料多年来一直受到关注, 粉末二次谐波(SHG)法是研究这类新型材料的一个主要手段, 它可以迅速、简洁地对某一种合成路线是否值得继续进行作出初步判断。但是人们对于这种方法的实验细节却一直没有太多研究, 这里对反射光强的角分布, 及其与入射角、粉末颗粒大小的关系, 进行较细致的研究, 验证了多年来一直使用的以 60°入射而在反射角上测量实验装置的正确性, 但是当样品颗粒差异较大的时候, 应该采用小角度探测方式, 这样可减小颗粒效应。

**关键词** 粉末样品, 二次谐波, 非线性光学材料

中图分类号 TN 204 文献标识码 A

## Study of Angle Distribution of Light Intensity in Powder SHG Method

LI Ming-quan<sup>1</sup>, CAI Zhi-gang<sup>1\*</sup>, LI Peng<sup>1</sup>, JIANG Shao-ji<sup>1</sup>, LIANG Zhao-xi<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies,

<sup>2</sup>Institute of Polymers, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275)

**Abstract** Powder SHG method is one of the main methods to study new materials. This paper carries out more detailed research, concerning the angel distribution of reflected light and its relations with incidence angle and powder size. The study validates correctness of experimental setup by taking 60° as incidence angle, and detecting at reflection angle. When samples have different powder size, it is suggested to use small incidence angle and detect at normal to reduce granular effect.

**Key words** powder sample, SHG, nonlinear optic material

## 1 引 言

非线性光学(NLO)有机材料由于具有较高的NLO系数,且光响应时间短,开关能量低,频带宽,介电常数小,易于设计合成与加工,近十多年来已取得了相当好的发展,新材料层出不穷<sup>[1,2]</sup>。然而,二阶NLO有机材料较难生长出满足“晶体工程”要求的实用型晶体<sup>[3]</sup>。生长晶体需要较长的时间,多数样品以粉末形式存在,并且可能是不可溶性的。因此,评价粉末和NLO分子的性能便成了研究二阶NLO有机材料的重要问题<sup>[4]</sup>。人们已发展了若干

测试方法,如:电场诱导二次谐波(EFISHG)<sup>[5,6]</sup>,溶剂变色法<sup>[7]</sup>,电晕极化法(基于电光系数测量和二次谐波(SHG)的测量)<sup>[8]</sup>和 Kurtz 粉末法(粉末二次谐波法)<sup>[9]</sup>。前两种方法用于溶液的测量,能获得有机分子的一阶超极化率 $\beta$ ;电晕极化法可以测定极化聚合物薄膜的二阶非线性系数,从而推算出掺杂或功能化聚合物薄膜中生色团分子的 $\beta$ 值。上述三种方法均可获得分子的 $\beta$ 值,但是要求样品是可溶性的,而 Kurtz 粉末法测量的是粉末产生的SHG,尽管不如上述方法精确,但直接反映出了NLO有机微晶的光学性质,既可半定量评价其非线性光学

收稿日期:2001-09-13;收到修改稿日期:2002-01-22

基金项目:广东省自然科学基金(No.980279和980346)资助项目。

作者简介:李铭全(1979.7—)男,广东人,中山大学物理科学与工程技术学院在读硕士研究生,2001年7月中山大学物理系本科毕业,目前从事材料物理研究。Email:stils07@zsu.edu.cn

\* 通讯联系人。电话:020-84113832,Email:lasers@netease.com

性质,简单快捷,又能为今后的 NLO 晶体生长提供依据<sup>[10,11]</sup>。

## 2 实验装置

Kurtz 粉末法实验装置如图 1,其中用到  $60^\circ$  作为入射角然后在反射角上接收二次谐波信号(实验中,使用 Hoya 截止滤光片和本实验室镀制的窄带滤光片滤掉基频光; $60^\circ$ 是大约的角度,在实验中需要微调样品的倾角,使接收到的信号最大),测量样品倍频信号的强度。一般使用尿素粉末作为参照物同时测量(消除测量系统的误差),测试和参照样品具有相同的颗粒度和厚度,依次测量他们的信号光强度,然后以尿素的光强为单位,计算相对强度。实验表明在此方向上可以得到比较高的信噪比,同时这个信号的方向性也高,必须仔细调节样品的倾角与探测器的位置。我们现在试图通过光强角分布的测量,研究这种方法的正确性,并且讨论入射角与粉末颗粒的影响。

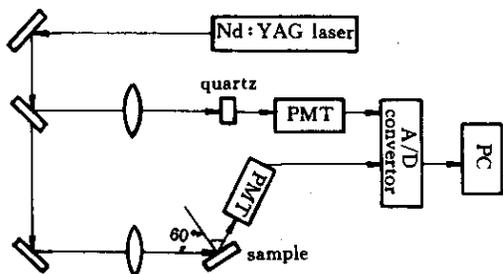


图 1 粉末 SHG 法测量装置图

Fig.1 Measurement setup of powder SHG method

## 3 实验部分

考虑到粉末样品中的微晶随机分布的关系,重点测量其光强角分布状况,这里只给出三个典型入射角度的实验数据和讨论,在其附近具有类似的结果。颗粒的大小会如何影响此分布,与入射角的关系如何,将进行测量和讨论。

### 3.1 实验材料

实验中使用过多种样品,这里只报道己二酸粉末的结果,用几种规格的筛子把样品筛成三种颗粒大小的粉末,三种尺寸分别是  $d = 0.2 \sim 0.15 \text{ mm}$  (80 目/吋),  $d = 0.15 \sim 0.125 \text{ mm}$  (100 目/吋),  $d < 0.15 \text{ mm}$  (120 目/吋)。

### 3.2 样品的散射光探测

考虑微晶样品属于非相位匹配型,二次谐波光

所遇到的漫反射与基频光类似,可以采用单色连续激光进行测量。实验中使用氦-氖激光以不同角度入射到粉末样品上,采用图 2 所示装置,在不同角度上,功率计(NewPort 产品)测量光强度,功率计固定在一个角度盘的旋转臂上,另外还用了一个光电池监测激光器输出的稳定性,以排除激光器的功率起伏引起的测量误差。

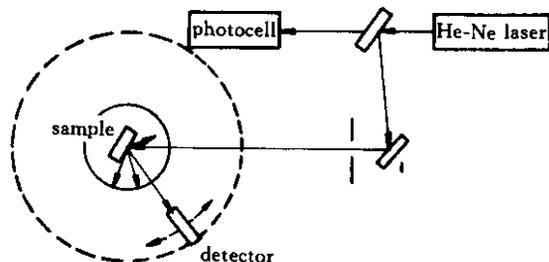


图 2 光强角分布测量装置图

Fig.2 Experimental scheme of angular distribution measurement

## 4 结果与讨论

从实验得到图 3,图 4 的数据图,其中图 3 是三种不同颗粒大小的同类样品在不同入射角度的光强分布图,图 4 是不同颗粒样品在不同入射角上的光强分布比较图。

### 4.1 实验结果

从实验测得的光强分布图可以看出,在反射角附近都有个峰值,但是当入射角度不是偏离法线太大的情况( $30^\circ$ ,  $45^\circ$ )时,其峰值大小不会跟法线上的值相差太远;而当角度偏离法线较大的位置上(如  $60^\circ$ )时,在反射角上的峰值相比其他位置大得多。入射角越大,其分布图偏离余弦分布,反射峰越突出,这表明了在粉末样品的散射光分布上,当入射角偏离法线方向不远的情况下比较接近余弦分布;而当入射角较大的时候,散射光分布在反射角方向显著突出,方向性增强。

从图 4 也可以得到,对于颗粒小的样品,其光强会比颗粒大的强一些,在反射角上,可以看到比较明显的差别,尤其在  $60^\circ$  入射角随粉末颗粒变小,反射角上的光强迅速增大。

### 4.2 粉末样品散射的理论分析

微晶粉末的光强角分布是光在样品中漫反射的结果。考虑在以下的讨论中,假设样品足够大,足够厚,不考虑样品盒引起的影响。粉末样品的颗粒大小,对漫反射光强是否会有影响,我们考虑到的因素

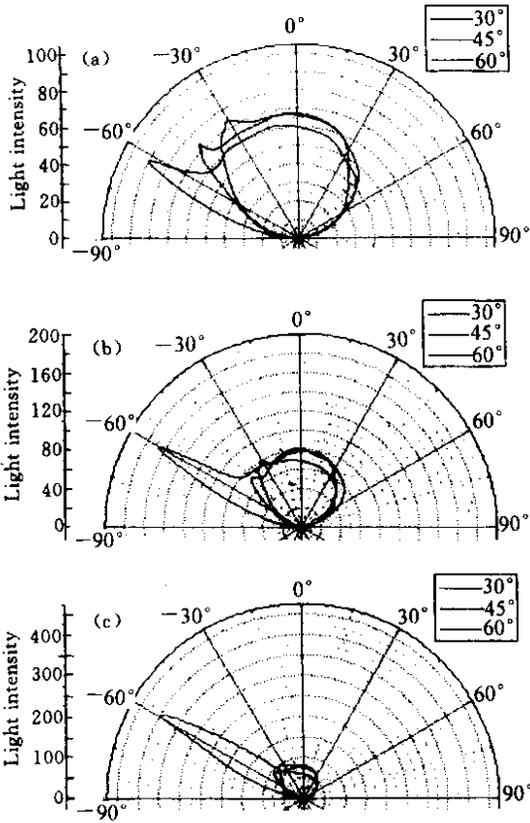


图 3 不同尺寸样品的光强角分布图

(a) 32 目/cm ( $d = 0.2 \sim 0.15$  mm) 样品 (b) 40 目/cm ( $d = 0.15 \sim 0.125$  mm) 样品 (c) 48 目/cm ( $d < 0.125$  mm) 样品

Fig.3 Angular distribution of reflected light for different powder sizes

- (a) sample of 32 grid number/cm ( $d = 0.2 \sim 0.15$  mm);
- (b) sample of 40 grid number/cm ( $d = 0.15 \sim 0.125$  mm);
- (c) sample of 48 grid number/cm ( $d < 0.125$  mm)

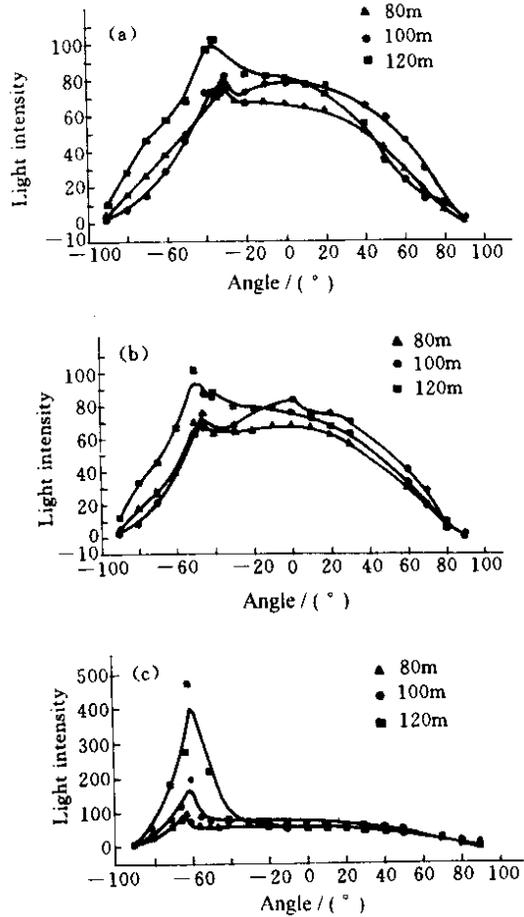


图 4 不同入射的角分布比较图

(a) 入射角为 30° (b) 入射角为 45° (c) 入射角为 60°

Fig.4 Angular distributions of reflected light at different incidence on the same sample

(a) incidence at 30 degree ;(b) incidence at 45 degree ; (c) incidence at 60 degree

有 :

### 4.2.1 样品堆积结构

假设样品是密堆积结构的(二维示意图如图 5) 因为粉末样品都是压紧填充起来的,而漫反射是由各界面多次反射引起的,由于颗粒大小不同会引致颗粒间的空隙大小不一,当颗粒小的时候,空隙也小,光难以穿透到深层位置,所以大部分光可被反射出样品。图 4 的结果说明了这个问题:曲线所包含的面积,就是总光强,随着颗粒尺寸减小而增大,特别是在 60°时,更加明显(图 4(c))。

### 4.2.2 衰减系数

假设衰减系数为  $\alpha$ , 光强  $I$  随深度  $L$  的变化为

$$I = I_0 \times \exp(-\alpha L) \quad (1)$$

定义穿透深度  $L_0 = 1/\alpha$ , 也就是光强随厚度衰减到  $1/e$  的位置。比较同一种样品,如果同时考虑吸

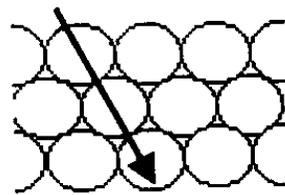


图 5 二维密堆积示意图

Fig.5 Scheme of two dimensional compact deposit

收,也不影响这里的讨论。

当光正入射到粉末样品层里面的时候(不考虑吸收),由于漫反射引起的衰减存在一个穿透深度,光从样品内层出来时也要经过同样的界面反射。衰减越快,  $L_0$  越小,其反射的次数越少,从而增加漫反射回空气的光强。

### 4.2.3 入射角度的影响

当入射光的角度增大的时候,光入射到粉末内部的深度会因角度而变化,因为对同一样品,衰减的路程是等长的( $L_0$ 固定),而当角度不同的时候就会影响到实际穿透深度(如图6)

$$L_{\text{eff}} = \cos\theta \times L_0 \quad (2)$$

所以入射角  $\theta$  越大,  $L_{\text{eff}}$  减小,反射出来的光相对强一些。这证明了图3的实验结果:在  $60^\circ$  入射时,曲线包含的面积总是比较大,漫反射光强增大,同时方向性更强,在  $60^\circ$  入射时更为突出(图3(c))。这与 SHG 信号的测量结果一致<sup>[10,11]</sup>。

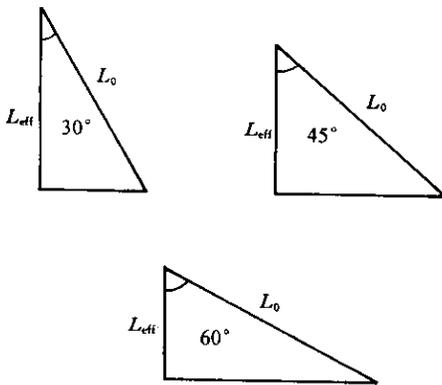


图6 不同入射角时的有效穿透深度

Fig.6 Effective depth for different incidence angle

## 5 小 结

从样品堆积结构、衰减系数和入射角度的影响讨论了实验结果。在实际测量中,可采用两种不同的测量方式:

1) 当入射角比较大时,在反射角方向有一个明显的峰,随着颗粒尺寸的减小,这个峰值迅速增大。在这种入射角度,信号的方向性很强,需要仔细调节样品的倾角和探测器的位置,探测器要对准样品的反射方向,样品的位置和倾角对信号的影响较大。由于信号较强,相对周围杂散光的影响较小,可以得到比较高的信噪比,但是每次样品必须放到同一位置,否则会直接影响测量精度,为了使样品位置的影响减小,可以采用较大光敏面的探测器。这样也验证了我们多年来一直使用的以  $60^\circ$  入射而在反射角上测量实验装置的正确性。

2) 在入射角不太大时,光强角分布较接近余弦分布,信号的方向性不是很强,为了实验对光和测量方便,可以采用在样品法线方向上测量,也就是样品正对探测器,样品位置影响不大,入射角不要超过

$45^\circ$ 。这个方法简单,操作容易,但是周围杂散光的影响比较大,需要采取避光措施。这个方法还有一个优点,即当样品的颗粒尺寸不均匀时,或者一时不能得到颗粒度一致的样品,应该采用不太大的入射角。我们正准备使用这种方法,综合考虑对光、避光与样品更换等因素,把样品座与探测器集成在一起。

致谢 感谢本校化工学院宋化灿博士在样品处理方面提供的帮助。

## 参 考 文 献

- 1 Toshikuni Kaino. Waveguide fabrication using organic nonlinear optical materials [J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2000, **2**(4): R1 ~ R7
- 2 M. Ahlheim, M. Barzonkas, P. V. Bedworth *et al.*. Chromophores with strong heterocyclic acceptors: A poled polymer with a large electro-optic coefficient [J]. *Science*, 1996, **271**(5247): 335 ~ 337
- 3 P. N. Prasad, D. H. Williams ed.. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers [M]. John Wiley & Sons Inc, 1991
- 4 L. R. Dalton, A. W. Hooper, B. Wu *et al.*. Polymeric electro-optic modulators: materials synthesis and processing [J]. *Adv. Mater.*, 1995, **7**(6): 519 ~ 540
- 5 K. Tanaka, A. Narazaki, Y. Yonezaki *et al.*. Poling-induced structural change and second-order nonlinearity of  $\text{Na}^+$ -doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  glass [J]. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2000, **12**(30): L513 ~ L518
- 6 Ch. Bosshard, G. Knopfle, P. Pretre *et al.*. Second-order polarizabilities of nitropyridine derivatives determined with electric-field-induced second-harmonic generation and a solvatochromic method: A comparative study [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(4): 1594 ~ 1605
- 7 M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser *et al.*. A solvatochromic method for determining second-order polarizabilities of organic molecules [J]. *J. Org. Chem.*, 1989, **54**(16): 3774 ~ 3778
- 8 G. R. Meredith. Optical and nonlinear optical characterization of molecularly doped thermotropic liquid crystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 1982, **15**(5): 1385 ~ 1389
- 9 G. Iftime, P. G. Lacroix, K. Nakatani *et al.*. Push-pull azulene-based chromophores with nonlinear optical properties [J]. *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**(38): 6853 ~ 6856
- 10 X. Z. Yan, Y. F. Zhu, T. Luo *et al.*. Second harmonic measurement of micro-crystalline powder of biological acridone samples [J]. *Laser Technology (激光技术)*, 1998, **22**(6): 328 ~ 332 (in Chinese)
- 11 Y. X. Yan, Q. Fang, W. T. Yu *et al.*. Synthesis, structure and non-linear optical properties of  $\text{FeHg}(\text{SCN})_4$  and  $\text{MnHg}(\text{SCN})_4$  [J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 1999, **57**(11): 1257 ~ 1261 (in Chinese)