

文章编号: 0258-7025(2010)02-0389-05

# KTiOPO<sub>4</sub> 晶体与 RbTiOPO<sub>4</sub> 晶体的太赫兹 光学声子振荡特性比较

桑 梅<sup>1</sup> 邱金晖<sup>1</sup> 杨天新<sup>1</sup> 路鑫超<sup>2</sup> 张伟力<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津大学太赫兹中心, 天津 300072 )  
<sup>2</sup> 美国俄克拉荷马州立大学电子与计算机工程系, 美国 74078

**摘要** 采用超快半导体光电导开关的宽带太赫兹 (THz) 时域频谱 (TDS) 系统, 研究了同族的 KTiOPO<sub>4</sub> (KTP) 晶体与 RbTiOPO<sub>4</sub> (RTP) 晶体在 0.5~2.0 THz 波段的光学声子振荡特性。虽然这两种晶体具有相似的晶格结构特征, 但它们的 THz 时域频谱却显示出很大的差别: 一是 RTP 晶体对 THz 波的吸收比 KTP 晶体强得多; 二是当晶体的 *z* 轴平行于 THz 波电场振动方向时, RTP 晶体的光学声子共振吸收峰较 KTP 晶体的数量更多。利用多洛仑兹振子伪谐振介电模型对两种晶体的复介电常数进行拟合, 得到了对应于晶格弱振动的各个光学声子的特征参数。结果表明, 这些吸收峰都是晶体中沿 *z* 轴排列的 K<sup>+</sup> (或 Rb<sup>+</sup>) 相对于 PO<sub>4</sub> 六面体和 TiO<sub>6</sub> 八面体晶格振动造成的光学外振动模。但是由于 Rb 的原子量大, 对周边原子或基团的键力作用更强更复杂, 因此形成的晶格振动模式也更加多样化。

**关键词** 物理光学; 太赫兹时域频谱; 多洛仑兹振子模型; 光学声子振荡; KTiOPO<sub>4</sub> 晶体; RbTiOPO<sub>4</sub> 晶体  
**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103702.0389

## Optical Phonon Resonance Characteristics Comparison of KTP and RTP Crystals in Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Sang Mei<sup>1</sup> Qiu Jinhui<sup>1</sup> Yang Tianxin<sup>1</sup> Lu Xinchao<sup>2</sup> Zhang Weili<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Center for THz Waves, Key Laboratory of Optoelectronics Information Technical Science, Ministry of Education, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China  
<sup>2</sup> School of Electrical and Computer Engineering, Oklahoma State University, Stillwater, OK 74078, USA

**Abstract** By use of photoconductive switches triggered by the ultrafast femtosecond pulses in the terahertz (THz) time-domain spectroscopy (TDS) system, the optical phonon oscillation characteristics of isomorphs KTiOPO<sub>4</sub> (KTP) and its crystallographic isomorphs RbTiOPO<sub>4</sub> (RTP) crystals are studied in the 0.5~2.0 THz range. Although the two crystals have quite similar lattice structure, their terahertz spectrums reveal different characteristics; the absorption of the RTP crystal is stronger than that of the KTP crystal, and the peaks of related optical phonon oscillation of the RTP crystal are more than that of the KTP crystal while the polarization of terahertz field parallels to the *z*-axis of the crystals. With pseudo-harmonic dielectric model, the complex dielectric constant curves of the two crystals are calculated, and the parameters related to the optical phonon resonances are obtained. The results demonstrate that all these phonon oscillation peaks in terahertz range are corresponding to the optical external modes which are caused by the vibrations of the K (or Rb) ions with the screw of PO<sub>4</sub> tetrahedral and TiO<sub>6</sub> octahedral. But since the Rb ions have more atomic weight, their chemical band strength with surrounding atoms or groups is correspondingly stronger and complex, which leads to the diversity of optical phonon oscillation modes.

**Key words** physical optics; terahertz time-domain spectroscopy; multiple oscillators model; optical phonon resonance; KTiOPO<sub>4</sub> crystal; RbTiOPO<sub>4</sub> crystal

收稿日期: 2009-05-15; 收到修改稿日期: 2009-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(60578022)资助项目。

作者简介: 桑 梅(1967—), 女, 博士, 副教授, 主要从事光电子技术与太赫兹波方面的研究。E-mail: m\_sang@tju.edu.cn

## 1 引 言

随着太赫兹(THz)波的产生和探测技术的日趋多样化,电磁波段中的“太赫兹空白”已逐步被填补。利用 THz 时域频谱(THz-TDS)技术对纳米材料、半导体材料、晶体材料、生物大分子材料进行光谱分析,也成为光谱学中继红外光谱、拉曼光谱之后的又一有效手段<sup>[1-3]</sup>。通常,远红外光谱的覆盖范围为  $15 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ ,拉曼光谱的测量覆盖范围为  $40 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ,利用这两种技术可以得到材料反射或透射光谱中大部分的声子共振吸收峰。KTiOPO<sub>4</sub>(KTP)晶体以其优良的非线性光学特性、高光损伤阈值成为激光频率变换技术中的重要器件,而利用周期极化 KTP 晶体中的准相位匹配差频过程产生 THz 波辐射也成为眼下一个研究热点。Kugelt 等<sup>[4]</sup>早在 1988 年利用远红外和拉曼光谱分析了 KTP 晶体从低温(10 K)到室温,在  $15 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  频谱范围内的极性声子谱,对该晶体的介电特性及非线性光学研究和应用起到重要的指导作用。Vivekanandan 等<sup>[5]</sup>于 1997 年也用拉曼和远红外光谱仪对 KTP 和 RbTiOPO<sub>4</sub>(RTP)晶体进行了实验研究。但是,THz 波段  $0.5 \sim 5 \text{ THz}$ (对应波数  $16 \sim 166 \text{ cm}^{-1}$ )处于上述两种光谱边缘区间,光谱结构复

杂难辨。因此,采用 THz 时域频谱系统更细致地研究材料在 THz 波段的声子振荡特性,对于充分了解材料的结构特征及其在 THz 波段的应用都有着重要意义。

本文利用超快光电导 THz 时域频谱技术,对 KTP 晶体及其同族异构的 RTP 晶体进行了透射研究,获得了两种晶体的时域脉冲曲线,通过傅里叶变换得到了它们的频谱曲线,利用伪谐振多洛伦兹振子模型对实验数据进行了拟合,获得了对应于各个声子共振吸收峰的介电特性参量值,并比较了两种晶体在 THz 波段的介电特性。

## 2 实验结果与分析

实验采用波长为 800 nm,脉宽为 100 fs 的超快激光脉冲激发偏置电压作用下的 SOS(Silicon-on-sapphire)光电导天线,产生宽带的、偏线振的 THz 脉冲辐射<sup>[6]</sup>,KTP 或 RTP 晶体样品置于  $8f$  系统中抛物面镜 M2 和 M3 的共焦面上,用非偏压光电导天线接收 THz 波经过样品后的透射信号,经过锁相放大,得到 THz 波时域脉冲信号。本系统 THz 波产生和探测部分的系统结构如图 1 所示,系统的信噪比高于  $10000:1$ <sup>[7]</sup>。

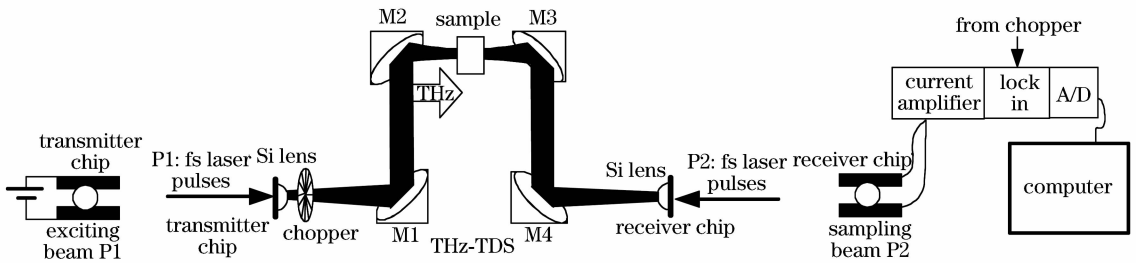


图 1 超快光电导时域频谱系统示意图

Fig. 1 Ultrafast photoconductive THz-TDS scheme

实验采用的参考光为空气直接传输的 THz 时域电流脉冲信号,而信号光为 KTP 或 RTP 样品透射的 THz 时域电流脉冲信号,仔细调解超快激光的延迟线,可将二者呈现在同一时间窗口中。实验所用晶体均为中非人工晶体研究院采用熔盐法生长的 KTP 和 RTP 晶体, $\langle 100 \rangle$ 切割, $x$ 方向通光,厚度分别为  $0.54 \text{ mm}$ 和  $0.43 \text{ mm}$ 。实验中分别测量了 THz 波的偏振方向平行于  $y$  轴和平行于  $z$  轴两种情况,每种情况做 10 次扫描并将数据取平均。将时域电流脉冲信号做傅里叶变换得到其对应的频谱曲线  $E_r(\omega)$  和  $E_s(\omega)$ 。令人感兴趣的是,当 THz 波的电场方向垂直于晶体的  $z$  轴时,两种晶体的吸收曲线均未见明显的吸收峰;而在平行于  $z$  轴的情况下,均

有明显的吸收峰,只是数量和对应的频率值有所不同。晶格振动与 THz 波的相互作用是导致晶体对电磁波的共振选择吸收的内在本质,因此吸收光谱能够反映晶格的振动特性。这些傅里叶频谱函数的振幅项与晶体的声子共振吸收特性相对应,而它们的相位因子与晶体的折射率频率相关特性相对应。因此,从实验数据的傅里叶频谱中可以得到晶体折射率  $n(\omega)$  曲线和吸收系数  $\alpha(\omega)$  曲线。晶体的这些宏观光学特性在物理上与晶体的微观复介电常数  $\epsilon$  的实部和虚部之间的关系为

$$\epsilon_r = n(\omega)^2 - [\alpha(\omega)\lambda_0 / (4\pi)]^2, \quad (1)$$

$$\epsilon_i = \alpha(\omega)n(\omega)\lambda_0 / (2\pi). \quad (2)$$

在大多数情况下,晶体的光学特性是两个或多

个声子模共同作用的结果,每个振动模可以当作一个洛仑兹振子,晶体频率相关的介电响应特性可以表达为多振子总和的形式

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\epsilon_{stj} \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega}, \quad (3)$$

式中  $\epsilon_\infty$  为晶体的高频介电常数,  $\omega_j, \epsilon_{stj}, \Gamma_j$  分别对应第  $j$  个洛仑兹振子的振荡频率、振荡强度和阻尼系数<sup>[8]</sup>。当 KTP 晶体的  $z$  轴与 THz 电场方向平行时,可以发现对应于频率为 1.76 THz 处吸收曲线都

表 1 KTP 晶体的多振子模型参数

Table 1 Parameters in the multiple oscillators model of KTP crystal

Sample	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_{st1}$	$\omega_1/(2\pi)$	$\gamma_1/(2\pi)$	$\epsilon_{st2}$	$\omega_2/(2\pi)$	$\gamma_2/(2\pi)$
KTP	11.3 <sup>[9]</sup>	0.095	1.76 THz	0.135 THz	2.6	2.58 THz <sup>[4,10]</sup>	0.135 THz

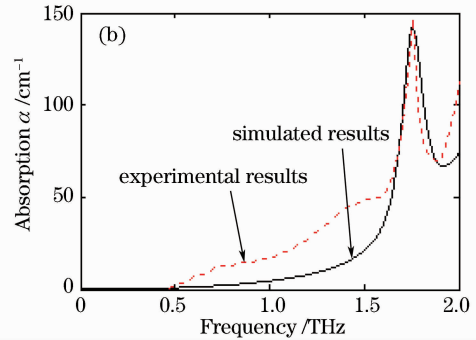
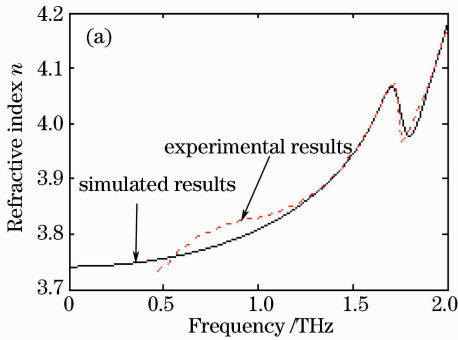


图 2 KTP 晶体的折射率(a)和吸收系数(b)(THz// $z$ 轴)

Fig. 2 Refractive index  $n$  (a) and absorption coefficient  $\alpha$  (b) curves of KTP crystal (THz// $z$ -axis)

表 2 RTP 晶体的多振子模型参数

Table 2 Parameters in the multiple oscillators model of RTP crystal

Sample	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_{st1}$	$\omega_1/(2\pi)$	$\gamma_1/(2\pi)$	$\epsilon_{st2}$	$\omega_2/(2\pi)$	$\gamma_2/(2\pi)$	$\epsilon_{st3}$	$\omega_3/(2\pi)$	$\gamma_3/(2\pi)$
RTP	10.5	0.04	1.40 THz	0.06 THz	0.06	1.58 THz	0.045 THz	0.4	1.96 THz	0.3 THz

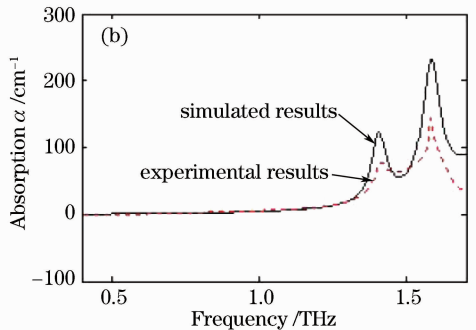
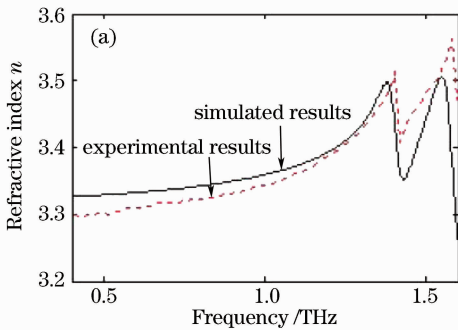


图 3 RTP 晶体的折射率(a)和吸收系数(b)(THz// $z$ 轴)

Fig. 3 Refractive index  $n$  (a) and absorption coefficient  $\alpha$  (b) curves of RTP crystal (THz// $z$ -axis)

尽管 RTP 晶体被认为与 KTP 晶体具有同样的晶格结构,只是 Rb 离子替代了 K 离子的位置。但是,与 KTP 晶体相比,同样是熔盐法生长出来的 RTP 晶体,其物理性质却表现出电导率更低、光损伤阈值更高的特性,因而更适合作为高重复频率的电光开关。在 THz 透射实验中,RTP 样品对 THz

存在一个明显的峰值。利用多洛仑兹振子模型并选取表 1 所示的各项参数,振子数取  $i=1\sim 2$  计算得到的理论曲线与实验结果很好地拟合,如图 2 所示。这充分说明,位于  $\omega_1/(2\pi)=1.76$  THz(对应波数  $58.67$   $\text{cm}^{-1}$ )的声子振荡吸收峰是由于钾离子( $\text{K}^+$ )相对于  $\text{PO}_4$  四面体和  $\text{TiO}_6$  八面体螺旋结构相对振动而产生的横光学声子振动模,而高频边带的较强吸收是受到了  $\omega_2/(2\pi)=2.58$  THz(超出了实验频谱范围)的声子振荡的影响。

波的吸收比 KTP 晶体的更强,因而频率高于 1.7 THz 的透射波由于吸收过强无法用于分析研究。同样利用多洛仑兹模型对 RTP 晶体的吸收和折射率曲线进行拟合,选取振子数  $i=1\sim 3$  以及适当的其他参数值(如表 2 所示),计算得到的理论曲线在两个峰值的频率和变化趋势方面拟合得很好,

但在峰值大小上还有一定偏差(如图3所示)。

从吸收曲线上可以看出,位于 $\omega_1/(2\pi) = 1.40$  THz和 $\omega_2/(2\pi) = 1.58$  THz处有两个明显的吸收峰,结合 RTP 晶体的晶胞结构可以认为:由于 Rb 离子的质量较大,当它取代 K 离子占据了由  $\text{PO}_4$  四面体和  $\text{TiO}_6$  八面体这两种氧多面体交替排列组成的链式结构中间的空位时,它与周围的格点间的相互作用产生的声子振动频率相对降低了;同时,由于 Rb 的原子半径较大,它对周围格点上的阴离子的吸引力更强,因此,形成的光学声子共振吸收模式也更多、更为复杂<sup>[11]</sup>。多振子洛仑兹模型拟合结果表明,在 THz 波段,位于 $\omega_1/(2\pi) = 1.40$  THz和 $\omega_2/(2\pi) = 1.58$  THz的两个洛仑兹振子共同影响着 RTP 晶体的折射率和吸收特性,它们均属于光

学声子外振动模,但振动强度都不高,而处于 $\omega_3/(2\pi) = 1.96$  THz的另一个更弱的洛仑兹振子则影响着两条曲线高频边缘的走向。可以预测在高频处还存在一个振荡强度更高的洛仑兹振子,它影响着低频处的这几个振子的相对强弱,因此造成理论拟合与实验曲线在峰值大小不够匹配,但是它的振荡频率未能在实验结果中看到,有待进一步研究。

对比 KTP 和 RTP 晶体在 0.4~2.2 THz 之间的折射率曲线和吸收曲线(图4),可以看到, KTP 晶体的折射率比 RTP 稍大,并且不是光滑曲线,迄今没有明确的 Sellmeier 方程可以概括。而 RTP 晶体的折射率曲线有两个突变,并且声子振荡吸收峰较多,这就使得 RTP 晶体在 THz 波段比 KTP 晶体吸收更强,使用时应特别注意。

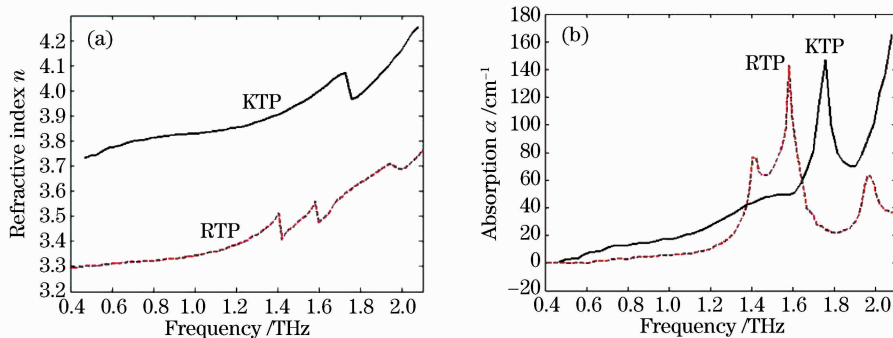


图4 KTP和RTP晶体在0.4~2.2 THz频段的折射率(a)和吸收曲线(b)

Fig. 4 Refractive index curves (a) and absorption curves (b) of KTP and RTP crystals in the range of 0.4 to 2.2 THz

### 3 结 论

采用超快光电导开关的宽带 THz 时域频谱系统研究了同族异构的 KTP 晶体和 RTP 晶体的声子振荡特性。利用傅里叶变换频谱中的振幅和相位关系得到了两种晶体的折射率和吸收特性曲线,并采用多洛仑兹振子理论模型对实验数据进行了拟合。得到的结果表明, KTP 晶体在 THz 频段(0.4~2.2 THz)共振吸收对应的光学声子模数量少(1个),而 RTP 晶体对应的光学声子模数量较多(3个),这些都是光学声子外振动模; KTP 晶体的折射率较高,而 RTP 晶体的折射率较低。

### 参 考 文 献

- Li Qi, Chi Xin, Shan Jixin *et al.*. Terahertz absorption characteristics of polytetrafluoroethylene [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5):756~759  
李琦,迟欣,单纪鑫等. 聚四氟乙烯材料的太赫兹特性[J]. *中国激光*, 2008, **35**(5):756~759
- Han Jianguang, Zhu Zhiyuan, Zhang Weili *et al.*. Optical and dielectric properties of ZnO tetrapod structures at terahertz

frequencies [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**:031107

- Zhu Yiming, Zhang Dawei, He Boyong *et al.*. Strong band mixing in bulk GaAs under high electric field investigated by time-domain terahertz spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2):328~332  
朱亦鸣,张大伟,何波涌等. 利用时域太赫兹波谱法的超高电场下砷化镓内能带耦合现象研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2):328~332
- G. E. Kugelt, F. Brehatt, B. Wyncket *et al.*. The vibrational spectrum of a  $\text{KTiOPO}_4$  single crystal studied by Raman and infrared reflectivity spectroscopy [J]. *J. Phys. C*, 1988, **21**:5565~5583
- K. Vivekanandan, S. Selvasekarapandian, P. Koladaivel *et al.*. Raman and FT-IR spectroscopic characterisation of flux grown  $\text{KTiOPO}_4$  and  $\text{RbTiOP}_4$  nonlinear optical crystals [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1997, **49**(3):204~210
- D. Grischkowsky, Soren Keiding, Martin Van Exter *et al.*. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1990, **7**(10):2006~2016
- Sang Mei, Fan Liang, Lu Xinchao *et al.*. Optical phonon resonance of  $\text{KTiOPO}_4$  crystal characterized by THz time-domain spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(6):1344~1348  
桑梅,樊亮,路鑫超等.  $\text{KTiOPO}_4$ 晶体的太赫兹光学声子振荡特性研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(6):1344~1348
- M. Balkanski. *Optical Properties of Solids* [M]. Edited by F.

- Abeles. New York, 1972. Chap. 8
- 9 J. D. Bierlein, C. B. Arweiler. Electro-optic and dielectric properties of  $\text{KTiOPO}_4$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**(15): 917~919
- 10 B. Mohamadout, G. E. Kugelt, F. Rehatz *et al.*. High-temperature vibrational spectra, relaxation and ionic conductivity effects in  $\text{KTiOPO}_4$  [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1991, **3**(47):9489~9501
- 11 Zhang Guangyin, Lan Guoxiang, Wang Yufang. Lattice Vibration Spectroscopy [M]. Beijing: Higher Education Press, 1991. Chap. 4  
张光寅, 兰国祥, 王玉芳. 晶格振动光谱学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991. 第四章

## Nd:GdCOB 晶体实现瓦级自倍频绿光输出

自倍频激光晶体集激光与倍频功能于同一材料, 利用其制成的自倍频激光器具结构简单、调整方便、造价低等优点, 是近年来激光材料与器件研究热点之一。掺钕硼酸氧钙钷 [ $\text{Nd}_x\text{:Gd}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{CO}_3)_3$ ], 简称 Nd:GdCOB 晶体具有易生长、光学均匀性好、非线性系数大及抗光伤阈值高等特性, 是一种有实际应用前景的优秀自倍频材料。

我们采用在晶体两端面直接镀激光器谐振腔腔镜的一体化微片式设计, 实现了 Nd:GdCOB 晶体的瓦级自倍频绿光输出。抽运方式为端面抽运, 抽运源为光纤耦合输出的激光二极管, 中心波长 808 nm, 光纤孔径 200  $\mu\text{m}$ , 抽运光通过 1:1 的耦合系统聚焦到 3 mm  $\times$  3 mm  $\times$  5.2 mm 的 Nd:GdCOB 晶体。靠近抽运源的端面作为全反腔镜, 镀 808 nm 高透、1060~1091 nm 高反和 530~545 nm 高反的介质膜; 远离抽运源的端面作为输出腔镜, 镀 808 nm 高反、1060~1091 nm

高反和 530~545 nm 高透的介质膜。晶体输出端与功率计之间放置 808 nm 高反、1060~1091 nm 高反和 530~545 nm 高透的滤色片, 用于滤除剩余抽运光和基频光, 避免它们对测试结果产生影响。当抽运功率为 7.9 W 时, 自倍频绿光输出功率为 0.96 W, 波长为 545 nm 左右, 光-光转换效率为 12.2%, 后续的研究工作正在进行中。

王继扬<sup>1</sup> 张怀金<sup>1</sup> 王正平<sup>1</sup> 于浩海<sup>1</sup>  
宗楠<sup>2</sup> 马长勤<sup>3</sup> 许祖彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 山东大学晶体材料国家重点实验室,  
山东 济南 250100

<sup>2</sup> 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190

<sup>3</sup> 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100

收稿日期: 2009-12-29; 收到修改稿日期: 2010-01-04