

CdS, BaTiO₃ 与 KH₂PO₄ 型晶体 发生光频谐波的数量研究

R.C. 米 勒 D.A. 克萊因曼 A. 塞維季*

近来对二次谐波的理論探討¹⁻⁴提出了两个問題，它們只能在定量測量了二級极化張量d后才可能給以回答。第一个問題是：張量d是否遵从克萊因曼(Kleinman)⁽²⁾所假設的对称性？要是非綫性的机制沒有耗散也沒有色散，那么这种对称性可以从阿 姆 斯 特 朗 (Armstrong 等人⁽⁵⁾)所导出的一般对称性而得到。第二个問題是：正如拉克斯(Lax)等人^(3,4)所提出似的，当二次谐波頻率 ν_2 趋近于晶体內吸收带緣时，是否得到很大的d值？为了进行定量研究，所选择的晶体是发生二次谐波最强的那些晶体。

作者用紅宝石光激射器($h\nu_1=3.574\text{ev}$)測量了KH₂PO₄、KD₂PO₄与NH₄H₂PO₄晶体中許可分量 $d_{14}=d_{25}$ 与 d_{36} 。結果列于表I中，以KH₂PO₄的 d_{36} 为单位。

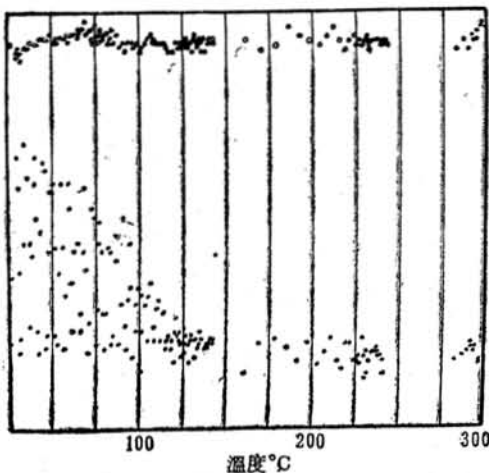
表一 測量如文献12中所定义的張量d及相干长度 Q 相干的二次谐波发生实验一覽表。在每一光激射器中，d的值均相对于KH₂PO₄的 $d_{36}=1.00$ 而言。相干长度 Q 計算 只是有折射系数可利用的情况下計算得。

晶 体	光 激 射 器	d	Q 相干	Q 計算
KH ₂ PO ₄	紅 宝 石	$d_{36}=1.00$	18.5微米	18.8微米
		$d_{14}=0.95\pm 0.06$	7.3	7.2
KD ₂ PO ₄	紅 宝 石	$d_{36}=0.75\pm 0.02$	20.6
		$d_{24}=0.76\pm 0.04$	7.7
NH ₄ H ₂ PO ₄	紅 宝 石	$d_{36}=0.93\pm 0.06$	17.7	18.2
		$d_{14}=0.89\pm 0.04$	6.7	6.4
KH ₂ PO ₄	Nd	$d_{36}=1.00$	22.0	22.0
		$d_{14}=1.01\pm 0.05$	14.6	15.0
KD ₂ PO ₄	Nd	$d_{36}=0.92\pm 0.04$	21.2
		$d_{14}=0.91\pm 0.03$	15.8
NH ₄ H ₂ PO ₄	Nd	$d_{36}=0.99\pm 0.06$	21.0	20.6
		$d_{14}=0.98\pm 0.05$	13.2	13.0
CdS	Nd	$d_{15}=35\pm 2$	1.8	1.9
		$d_{31}=32\pm 2$	1.7	1.6
		$d_{33}=63\pm 4$	1.8	1.7
BaTiO ₃	Nd	$d_{15}=35\pm 3$	3.1
		$d_{31}=37\pm 3$	5.8
		$d_{33}=14\pm 1$	4.1

* 貝耳电话实验室

由表中可看出，在实验的准确度内，在每一情况，所假设的对称性⁽²⁾ $d_{14} = d_{25} = d_{36}$ 都得到遵守。但必须提醒一句，即在这些实验中只测量了 d 的大小。以前⁽⁷⁾ 曾提出水晶遵从上述对称性，这时得出 $d_{14} = 0$ 。作者利用 $\text{CaWO}_4 : \text{Nd}^{3+}$ 光激光器 ($h\nu_2 = 2.343\text{eV}$)，测量了 KH_2PO_4 ， CdS 与 BaTiO_3 中许可的 d 分量，以 KH_2PO_4 之 d_{36} 值为单位。在 CdS 与 BaTiO_3 中，所假设的对称性是 $d_{15} = d_{31}$ ，发现在实验准确度内得到遵守。要指出，在每一个情况，另一分量 d_{33} 的大小有显著的不同。在实用上具有兴趣的是： CdS 的 d_{33} 比 KH_2PO_4 的 d_{33} 大 63 倍。

我们研究了在 CdS 中内吸收带边缘对 d 大小之影响。在室温下，边缘⁽⁸⁾ 处在 2.48eV ，仅比 Nd 光激光器的 $h\nu_2$ 高 0.14eV 。升高温度，则边缘就降低，当温度升到 235°C 处，则与 $h\nu_2$ 重合。作者在 $25-300^\circ\text{C}$ 内测量了 CdS 的二次谐波作为温度的函数。对于某一个测量 d_{33} 的实验装置的情况下，所测得结果用星号画在图一中。图上边的白圈表示光激光器的强度，在整个实验过程中都进行校准。而实际上是保持不变的。在 125°C 以下诸点的分散是由于折射率随温度变化使二次谐波形成振荡所致。在 125°C 以上，二次谐波实际上是不变的，而在 235°C 附近没有任何显著的增长。不可能断定随温度上升时，到底 d_{33} 是上升呢或下降。但有某些迹象表明，高于 100°C 处， d_{33} 是随温度上升而下降的。在 BaTiO_3 中亦研究了温度效应，在这里观察到 d_{31} 随温度上升而下降的速度比自发极化⁽⁹⁾ 的下降要快得多，并在居里温度 120°C 处断断续续地降到零。



圖一 CdS 的二次谐波作为温度 $^\circ\text{C}$ 的函数，和光激光器脉冲的校正（上边白圈）

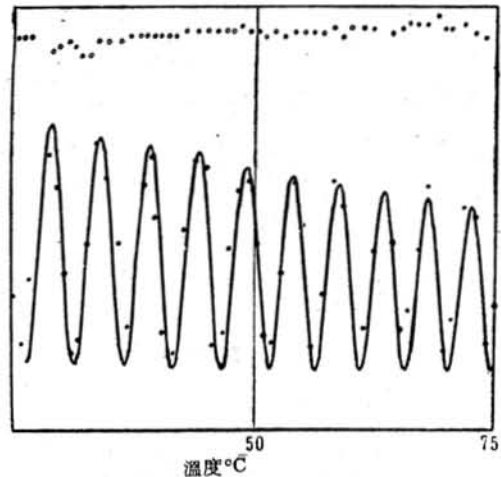
在 BaTiO_3 中，当铁电极化反转时观察到一种很有趣的现象。即发现这种反转使二次谐波增强约一个数量级。可以相信这种效应是由于在反转时形成反平行铁电畴而引起的⁽¹⁰⁾，可以证明将单个的 180° 的铁电畴壁作适当的排列，便可使二次谐波增大 4 倍。在三斜的硫酸盐中也观察到这个效应。

用光激光器在 CdS 与 BaTiO_3 ⁽¹¹⁾ 中观察到另一种有趣的效应是：在晶体对于二次谐波频率 ν_2 不透光的情况下的二次谐波；观察到，输出可跟那些由 KH_2PO_4 (对 ν_2 透光) 的一个面 (110) 所产生的相比较。用 Nd 光激光器在 GaAs 中也观察到不透明情况下的二次谐波。所以克莱因曼 (Kleinman)⁽¹²⁾ 所说的 ν_2 的吸

收将阻碍二次谐波的观察这一说法是不正确的。

全部测量中均用偏振非聚焦的光激光器光束，仅对二次谐波有反应且与一个分析器装置一起的光电倍增器检验系统，以及具有很好光学性质的光滑平行面的片状样品。在这实验中^(13, 14) 观察到由光激光器光束所产生的受迫波与表面所产生的自由波之间的干涉。相干长度可由二次谐波相对于光束的入射角的振荡加以测定。适当地选择偏振与晶体取向， d 的每一个分量可以分别测量。 d 诸分量的相对大小，是将振荡峰外插于法向入射而得。二次谐波跟折射率的关系都充分地考虑到了。相干长度的观察值跟以折射率数据所计算的值一起列在表 I 中。看来，测量结果与计算值符合得很好。

对 CdS 与 BaTiO₃ 测量的温度函数, 在频率 ν_2 处也由于折射率随着温度变化而产生振荡。在圖一中可看到随温度上升的振荡衰减是由于自由波被吸收的增长。但是受迫波不能被吸收, 因为它是由光激光器光束連續地产生。这就解释了在不透明情况下的二次谐波产生。这种振荡在圖二中看得很清楚, 在这里把圖一中处在 25—75°C 范围内的点重新画在放大的温度坐标上。考虑了折射率与吸收系数以及大概由晶体表面不完整而形成少量非相干以后, 这曲线在理論上^(12, 15) 才是适宜的。用 113°C 处的吸收系数测出該值是 83 厘米⁻¹, 跟达頓 (Dutton)⁽⁸⁾ 的測量結果外插值符合得很好。



圖二、圖一中 25—75°C 中範圍內的實驗數據, 以及表示振蕩性質的理論曲線

最近阿什金 (Ashkin), 博伊德 (Boyd) 与济济克 (Dziedzic)⁽¹⁶⁾ 曾利用連續的 He-Ne 气体光激光器 ($h\nu_2 = 2.151$ 电子伏特) 測量了 KH_2PO_4 的 d_3 。我們从 KH_2PO_4 中遵从 $d_{14} = d_{36}$ 对称这一事实出发, 可以得出結論: d 的色散是十分小的。要是采用阿什金、博伊德与济济克¹⁶ 值 $d_{26} = (3 \pm 1) \times 10^{-9}$ 靜电单位 (KH_2PO_4) 那么表一中的值就作为度量的絕對标准。

参 考 文 献

1. P.A. Franken and J.F. Ward, Rev. Mod. Phys., 35, 23 (1963).
2. D.A. Kleinman, Phys. Rev., 126, 1977 (1962).
3. B. Lsx, J.G. Mavroides, and D.F. Edwards, Phys. Rev. Letters, 8, 166 (1962).
4. R. Loudon, Proc. Phys. Soc., (London) 80, 952 (1962).
5. J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P.S. Pershan, Phys. Rev., 127, 1918, (1965).
6. A. Savage and R.C. Miller, Appl. Opt., 1, 661 (1962).
7. Robert C. Miller, Phys. Rev., 131, 95 (1963).
8. David Dutton, Phys. Rev., 112, 785 (1958). 在这里吸收帶邊緣是这样定义的: 吸收系数随着能量减少而下降的銳边。T. SMoss 在“半导体的光学性質” (Optical Properties of Semiconductors, Butter-worths Scientific Publications, Ltd., London, 1959), 一書中对 CdS 的實驗数据作了評論。参閱 15.6.
9. 例如可参閱 F. Jona 与 G. Shirane 著“鉄电晶体” (Ferroelectric Crystals, The Macmillan Company, New York, 1962) 115 頁。
10. J. Van der Ziel 与 N. Bloembergen, Bull. Am. Phys. Soc., 8, 380 (1963) 也曾报告了 KH_2PO_4 的磁嘯效应。
11. F. Brown, Bull. Am. Phys. Soc., 8, 62 (1963).
12. D.A. Kleinman, Phs. Rev., 128, 1761 (1962).
13. P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, and C.M. Savage, Phys. Rev. Letters, 8, 21 (1962).
14. J.A. Giordmaine, Pgys. Rev. Letters, 8, 19 (1962).
15. N. Bloembergen and P. S. Pershan, Phys. Rev., 128, 606 (1962).
16. A. Ashkin, G.D. Boyd, and J.M. Dyiedyic, Phys. Rev. Letters, 11, 14 (1963).

譯自 Phys. Rev. Lettevs, 11 (1963) 146.

赵璟愚譯 譚維翰校