

# 晶体非线性系数测量及 BNN 晶体的非线性光学性质

王文澄 王恭明 章志鸣  
(复旦大学物理系)

## 提 要

本文叙述了一种测量晶体非线性系数的方法和实验装置。以 KDP 晶体的  $d_{33}^{DP}$  为标准,我们测量了 ADP 晶体的  $d_{33}^{DP}$  和 BNN 晶体若干样品的  $d_{31}^{NN}$  和  $d_{32}^{NN}$ 。测量结果表明: BNN 晶体的  $d_{32}^{NN}$  明显与其化学组份比有关。此外,本文还对 BNN 晶体的非线性光学性质进行了讨论。

## 一、引 言

倍频晶体在激光技术中有着重要的应用。国内有许多单位已生长了各种倍频晶体,其中, BNN(即  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ ) 晶体由于具有高的非线性系数而引人注目,但以前还未见过国内有关测量晶体非线性系数的工作报导,这无疑直接影响了提高倍频晶体的非线性光学性能的研究。本文介绍一种测量晶体非线性系数的方法和实验装置;给出若干不同组份及不同生长条件下拉制的 BNN 晶体的  $d_{31}$  及  $d_{32}$  的测量结果;并对 BNN 晶体的非线性光学性质进行了讨论。

## 二、测量方法和装置

关于晶体非线性系数的张量元  $d_u$  的测量技术,在文献[1, 2]中已有详细的讨论。测量方法可分为两大类:绝对测量和相对测量。在绝对测量中,以光学二次谐波振荡(SHG)的相位匹配法为主;而在相对测量中,是以 Maker 条纹法为主。前者能给出  $d_u$  的绝对值,但因对基频光的模式要求高,而且光功率的绝对值很难测准,所以测量精度较低( $\pm 10\sim 20\%$ );后者以 KDP 或石英晶体为标准,把待测晶体与标准晶体相比较,所以测量精度较高( $\pm 5\%$ )。

我们采用相位匹配的比较测量法。这种方法吸收了以上两种测量方法中的优点,而避免了它们的缺点。这种方法与 Maker 条纹法相比较,具有测量方法比较简便的优点,而与相位匹配的绝对测量法相比较,又具有测量精度较高的优点。现将测量方法的原理叙述如下:

一束横向单模( $TEM_{00a}$ )的基频高斯光束垂直入射到一块两面平行的倍频晶体中,在晶体内所产生的倍频光的功率  $P^{2\omega}$  可由下式给出<sup>[1]</sup>

收稿日期: 1981年1月26日

$$P^{2\omega} = \frac{2\mu_0^{3/2}\epsilon_0^{1/2}\omega^2 d_{eff}^2 (P^\omega)^{2l^2} \exp\left[-(\alpha^\omega + \frac{1}{2}\alpha^{2\omega})l\right]}{\pi w_0^2 n^{2\omega} (n^\omega)^2} \left[ \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k}{2} l\right)^2} \right], \quad (1)$$

式中  $P^\omega$  为晶体内基频光功率,  $\omega$  为基频光的角频率,  $w_0$  为基频高斯光束束腰半径,  $d_{eff}$  是晶体非线性系数,  $n^\omega$  是晶体对基频光的折射率,  $n^{2\omega}$  是对倍频光的折射率,  $\mu_0$  和  $\epsilon_0$  分别为自由空间的磁导率和电容率;  $\alpha^\omega$  和  $\alpha^{2\omega}$  分别为晶体对基频光和倍频光的吸收系数;  $\Delta k = k^{2\omega} - 2k^\omega$  表示在晶体中基频光和倍频光之间的波矢失配。

如果在实验条件上使得  $\Delta k = 0$ , 即实现相位匹配, 则(1)式中的  $\left[\sin^2\left(\frac{\Delta k}{2} l\right) / \left(\frac{\Delta k}{2} l\right)^2\right] = 1$ 。一般情况下, 倍频晶体在可见光和近红外光区都有很好的透光性能, 所以可以略去光吸收的影响, 则(1)式可改写为

$$P^{2\omega} = \frac{2\mu_0^{3/2}\epsilon_0^{1/2}\omega^2 d_{eff}^2 (P^\omega)^{2l^2}}{\pi w_0^2 n^{2\omega} (n^\omega)^2}. \quad (2)$$

应当指出, 在(1)或(2)中,  $l$  为倍频晶体的长度, 为使(1)或(2)式成立, 要求  $l \ll l_a$  及  $l \ll l_f$ 。  $l_a$  称为倍频晶体的孔径长度,

$$l_a = w_0 \pi^{1/2} / \rho, \quad (3)$$

式中  $\rho$  为双折射晶体中基频光和倍频光之间的离散角, 对于负单轴晶体(如 KDP),  $\rho$  可由下式求得:

$$\tan \rho = \frac{1}{2} (n_0^\omega)^2 \left[ \frac{1}{(n_e^{2\omega})^2} - \frac{1}{(n_o^{2\omega})^2} \right] \sin 2\theta_m, \quad (4)$$

式中  $\theta_m$  为倍频晶体的相位匹配角, 而  $l_f$  为基频高斯光束的有效聚焦长度

$$l_f = \frac{\pi}{2} k^\omega w_0^2, \quad (5)$$

式中  $k^\omega$  为基频光的波数。

还应当指出, 在(1)或(2)式中,  $P^\omega$  和  $P^{2\omega}$  分别为晶体中基频光和倍频光的功率, 但在实验中我们只能测量在晶体外面的功率, 所以必须对光在晶体表面的反射损失进行校正。可以证明<sup>[3]</sup>, 校正之后(2)式应改写为:

$$P^{2\omega} = \frac{128 \mu_0^{3/2} \epsilon_0^{1/2} \omega^2 d_{eff}^2 (P^\omega)^{2l^2}}{\pi w_0^2 (n_\omega + 1)^4 (n_{2\omega} + 1)^2}. \quad (6)$$

有效非线性系数  $d_{eff}$  与张量元  $d_{ij}$  之间的关系列在表 1 中, 对不同晶体及不同的相位匹配方式, 则有不同的关系式。

$\theta_m$  为相位匹配角(即基频光与晶体  $o$  轴的夹角),  $\phi$  为基频光通光方向的方位角。BNN 晶体的对称点群为  $mm2$ , 有  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{15}(=d_{31})$  及  $d_{24}(=d_{32})$  共五个非零张量元。我们采用相位匹配比较法, 可以测出  $d_{31}(=d_{15})$  及  $d_{32}(=d_{24})$  对于  $d_{33}^{KDP}$  的相对值。应当指出, 采用本方法, 无法测出  $d_{33}$ , 这是不足之处。

测量所用的实验装置如图 1 所示: 连续泵浦声光调 Q 的 Nd:YAG 激光器, 输出脉冲宽度为  $0.8 \mu s$ , 重复率为 500 次/秒的基频光, 光脉冲的峰值功率为千瓦级, 其光束腰部束斑半径  $w_0 = 0.51 \text{ mm}$ , 发散角  $\theta = 1.8 \text{ mrad}$ 。由  $R_1$  输出的基频激光束, 经过焦距为 280 mm 的透镜  $l_1$ , 聚焦在倍频晶体  $c$  上; 倍频光经过焦距为 83 mm 的透镜  $l_2$ , 聚焦在硅光电二级管  $PD_r$  上。  $N_1$  和  $N_2$  为一对尼科尔棱镜, 用来确定基频光和倍频光的偏振方向;  $F$  为一组

表 1  $d_{eff}$  与  $d_{ij}$  的关系式  
Table 1 Retation between  $d_{eff}$  and  $d_{ij}$

晶体名称	对称类型	匹配方式	相位匹配条件		光电场偏振方向		$d_{eff}$
			$\theta_m$ (注)	$\phi$	$E^\omega$ 方向	$E^{2\omega}$ 方向	
KDP	$\bar{4}2m$	I 型, 角度	$41^\circ 27'$	$45^\circ$	$\parallel [110]$	$\perp [110]$	$d_{36} \sin \theta_m$
ADP	$\bar{4}2m$	I 型, 角度	$42^\circ$	$45^\circ$	$\parallel [110]$	$\perp [110]$	$d_{36} \sin \theta_m$
BNN	$mm2$	I 型, 角度	$74^\circ$	$90^\circ$	$\parallel [100]$	$\perp [100]$	$d_{31} \sin \theta_m$
BNN	$mm2$	I 型, 温型	$90^\circ$	$90^\circ$	$\parallel [100]$	$\parallel [001]$	$d_{31}$
BNN	$mm2$	I 型, 角度	$76^\circ$	$0^\circ$	$\parallel [010]$	$\perp [010]$	$d_{32} \sin \theta_m$
BNN	$mm2$	I 型, 温度	$90^\circ$	$0^\circ$	$\parallel [010]$	$\parallel [001]$	$d_{32}$

注: 基频光波长  $\lambda^\omega = 1.064 \mu$ ; 倍频光波长  $\lambda^{2\omega} = 0.532 \mu$ 。

滤光片, 使得入射至  $PD_I$  上只有倍频光;  $A$  为光学衰减片, 使得  $PD_I$  上的信号不出现饱和。由高反射镜  $R_2$  输出的基频光, 作为测量中的参考光束, 用来监视基频光的功率起伏, 这束光由  $PD_{II}$  检测之后, 与  $PD_I$  的信号一起送至激光光度计 (boxcar), 标准晶体与待测晶体的  $P^\omega$  及  $P^{2\omega}$  均由激光光度计测出其相对强度的平均值。

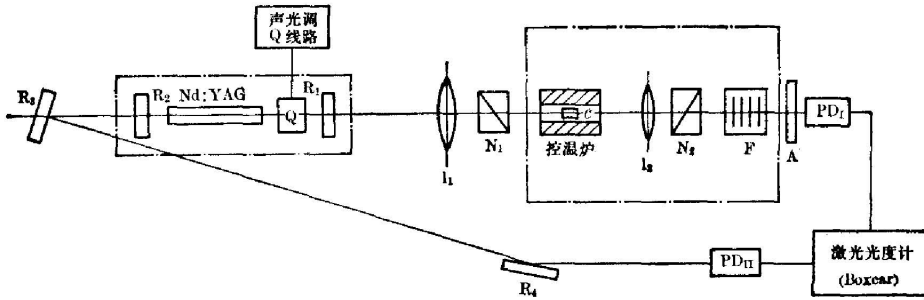


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Block diagram of the experimental arrangement for measuring nonlinear optical coefficients

### 三、测量结果

为了检验测量装置的可靠性, 我们先用一块 ADP 晶体与 KDP 晶体进行比较测量。测量结果及文献数据列于表 2

表 2  $d_{36}^{ADP}/d_{36}^{KDP}$  的测量结果  
Table 2 The experimental results of  $d_{36}^{ADP}/d_{36}^{KDP}$

测量次数	1	2	3	4	平均	文献数据 <sup>[4]</sup>
$d_{36}^{ADP}/d_{36}^{KDP}$	1.19	1.25	1.19	1.23	$1.22 \pm 0.03$	1.21

对于 BNN 晶体我们测量了四块样品\*, 测量结果列于表 3 及表 4 中。

表 3 由温度匹配相对比较法测得的结果

Table 3 The results from the temperature match comparison

样 品	编 号		BNN77-53	BNN78-38	BNN78-44	BNN79-19	文献[5]
	原料组份 (% mol)	BaO	41.5	41.3	41.3	41.7	
		Na <sub>2</sub> O	8.5	8.7	8.7	8.7	
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50.0	50.0	50.0	50.0	
原料再结晶处理		无	无	有	有		
$d_{31}^{BNN}/d_{36}^{KDP}$		31±2	29±1	32±1	33±1	31±2	
$T_m^{31}(^{\circ}\text{C})$		81	92	98	92	101	
$d_{32}^{BNN}/d_{36}^{KDP}$		27±1	31±2	35±1	31±1	31±3	
$T_m^{32}(^{\circ}\text{C})$		67.5	87	89	80	89	

表 4 由角度匹配相对比较法测得的结果

Table 4 The results from the angle match comparison

样 品	$\theta_m^{31}$	$d_{31}^{BNN}/d_{36}^{KDP}$	样 品	$\theta_m^{32}$	$d_{32}^{BNN}/d_{36}^{KDP}$
BNN79-19	74°	31±2	BNN78-44	76°	34±1

注:  $\theta_m^{31}$  和  $\theta_m^{32}$  取自文献[5]的数据。

表中的数据是对每一块样品进行四次以上测量结果的平均值。测量误差由每次测量值与平均值之差的平均给出。样品 BNN77-53 的  $d_{32}$  的数据比较小, 这是与样品的组份有关。关于这一点我们还将下面进行讨论。

为了保证测量的精度, 我们认为应该注意以下几个问题: (1) 基频光束经过透镜  $l_1$  聚焦之后, 仍应满足  $l_0 \gg l$ ,  $l_1 \gg l$  的要求; 所以我们的 YAG 激光器采用平-平腔, 激光束在离  $R_1$  为 100 mm 处的束腰半径  $w_0 = 0.51$  mm, 近场发散角为  $\theta_{近} = 0.73$  mrad (远场发散角  $\theta_{远} = 1.8$  mrad), 经透镜  $l_1$  后, 光束在  $c$  处的腰部半径为  $w'_0 = 0.37$  mm。(2) YAG 激光输出的脉冲功率的起伏不能过大。当最大起伏  $\leq 50\%$  时, 测量数据的起伏可以小于 5%。由于我们在测量装置中采用激光光度计, 对脉冲信号进行平均, 所以可以消除那些不可避免的幅

表 5 化学衰减片的衰减倍数的测量值

Table 5 The measuremental value of the attenuation ratio of the optical attenuation plate

衰 减 片	在倍频光 5320 Å 处直接测量值	在 Ar <sup>+</sup> 激光测量值	在 He-Ne 激光下测量值	用补插法求出在 5320 Å 处的测量值
A (2#)	4.5	3.9	5.8	4.4
A (4#)	$5.4 \times 10^2$	$6.0 \times 10^2$	$4.2 \times 10^2$	$5.5 \times 10^2$

\* BNN 晶体样品及原料组份数据是由中国科学院上海硅酸盐研究所提供的。

度不太大的功率起伏对测量结果的影响。(3) 待测晶体和标准晶体的通光面要有足够的光洁度, 两面平行度  $\leq 1'$ 。(4) 要仔细调节角度或温度, 使得测量是在相位匹配(最好是在非临界相位匹配)的条件下进行。(5) 光学衰减片是用倍频光( $0.532 \mu$ )在本实验装置上直接测量, 也用 He-Ne 激光和  $Ar^+$  激光测量它们的衰减倍数, 然后再用补插法求出在  $\lambda = 0.532 \mu$  处的衰减倍数, 二者符合得很好, 如表 5 所示。

#### 四、关于 BNN 晶体的非线性光学性质的讨论

根据所测量的四块 BNN 样品的结果, 我们认为对 BNN 晶体的非线性光学性质, 可作以下几点讨论:

(1) BNN 的非线性系数  $d_{31}$  和  $d_{32}$  的大小与晶体中所含的组份百分比及晶体的组份的纯度有关。对  $d_{32}$  来说, 尤其明显。

由表 3 可看出, BNN77-53 样品的  $d_{32} = 27 \pm 1$ , 而 BNN78-44 的  $d_{32} = 35 \pm 1$ , 两者差别较大, 这主要是因为两者在生长单晶时所用的原料组份不同(见表 3)。

如果把 BNN78-38 样品和 78-44 样品的  $d_{32}$  相比较, 后者比前者大, 这两块样品所用的原料配比是一样的, 但 BNN78-44 晶体在生长时是经过再结晶处理, 因此后者比前者的纯度要高。

我们认为, 文献[5]所给出的数据仅是一种特定组份的 BNN 晶体的数据, 这种晶体的组份化学比为  $Ba_{(4+x)}Na_{(2-2x)}Nb_{10}O_{30}$ , 其中  $x = 0.13$ 。很显然, 对于 BNN 晶体, 即使它们的结构是相同的, 但它们的组份如果有 0.2% 克分子的不同, 就导致其非线性系数有较大的差别。

另外, 由表 3 及表 4 可以看出, 对同一样品, 由角度(临界)匹配与由温度(非临界)匹配所测得的非线性系数之间的差别在测量的误差范围之内, 这说明在一定范围内的温度变化并不影响 BNN 晶体的二阶非线性极化率。

(2) BNN77-53 晶体样品的非临界相位匹配温度  $T_m^{31}$  及  $T_m^{32}$  的数值比其他三块样品匹配温度要低  $11 \sim 17^\circ C$  及  $12.5 \sim 22^\circ C$ 。

对于这一点, 我们认为亦是与晶体组份的化学比有密切关系。文献[5]指出: 处于正交相下 BNN 晶体的主折射率  $n_x$  和  $n_y$  随着温度升高而降低, 而  $n_z$  随着温度的升高而增大。当  $n_x^\omega(T_m^{31}) = n_x^{2\omega}(T_m^{31})$  及  $n_y^\omega(T_m^{32}) = n_y^{2\omega}(T_m^{32})$  时, 就实现了非临界相位匹配。对于 BNN77-53 样品, 因其钠组份较少, 所以其匹配温度较低, 这表明它的折射率温度系数较大。

(3) 由表 3 还可看出, 晶体的组份化学比不同, 对  $d_{32}^{BNN}$  的影响比对  $d_{31}^{BNN}$  要来得大。

BNN 晶体的结构如图 2 所示<sup>[6]</sup>; 理想情况下一个单胞所包含的分子式为  $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ 。Na 离子占据  $A_1$  格点, Ba 离子占据  $A_2$  格点, Nb 离子位于由 O 离子组成的氧八面体  $B_1$  和  $B_2$  的中心, C 是空的。当晶体中 Ba 离子和 Na 离子的比例不是 2:1 而是  $(4+x) : (2-2x)$

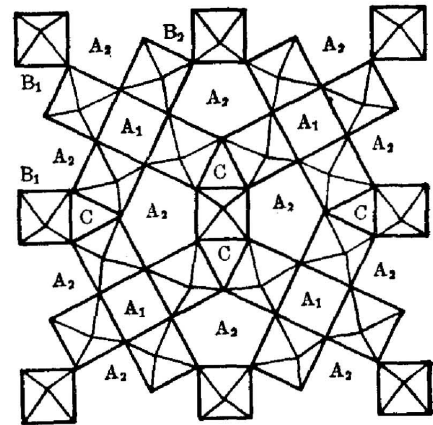


图 2 在  $300^\circ C$  下 BNN 晶体的结构

Fig. 2 The structure of barium sodium niobate crystal below  $300^\circ C$

时,在晶体中就会有  $x$  个原来被钠离子占据的  $A_1$  格点被 Ba 离子占据,同时也有  $x$  个位于  $A_1$  处的空格点出现,因为 Ba 的离子半径比 Na 的离子半径大,所以我们认为这些占据  $A_1$  格点的 Ba 离子直接影响 BNN 晶体的离子基团的非线性极化过程。文献[7]认为: BNN 晶体的非线性极化主要是由于氧八面体沿四次轴( $C$  轴)的畸变所引起的。从我们的测量结果中知道,由于组份的化学比不同,引起晶体的非线性系数  $d_{32}^{BNN}$  的变化很明显,而  $d_{31}^{BNN}$  的变化不明显。据此我们认为存在如下一种可能性: 占据  $A_1$  格点的 Ba 离子引起氧八面体沿着平行于  $b$  轴的二次轴产生畸变。这一畸变对非线性极化有着一定的贡献,而且这一部分的极化与晶体组份的化学比明显地有关。

## 五、结 论

我们用相位匹配比较法,测量了 BNN 晶体的非线性系数  $d_{31}$  及  $d_{32}$ ,对于 KDP 晶体  $d_{36}$  的相对值,所得的结果是可靠的。BNN 晶体的非线性系数  $d_{31}$  及  $d_{32}$  与晶体组份的化学比和原料的纯度明显地有关,对于  $d_{32}$  来说,尤为明显。

作者对姜杏梅、夏敬芳、杨心亮、夏绍丰、张慧英等同志在本实验中给予的帮助表示致谢。对中国科学院上海硅酸盐所的唐元汾同志的密切合作,致以谢意。

## 参 考 文 献

- [1] H. Rabin, C. L. Tang; *Quantum Electronics: Vol. 1, Nonlinear Optics* (New York, Academic, Pr., 1975), 209~281.
- [2] 李阴远,杨顺华;《非线性光学》(科学出版社,1974), 171~188.
- [3] M. Bron, E. Wolf;《光学原理》上册(中译本,科学出版社,1978), 61~71.
- [4] J. Terphagnon, S. K. Kurtz; *Phys. Rev. (B)*, 1970, **B1**, No. 4 (15 Feb), 1739.
- [5] S. Singn, D. A. Draeger *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1970, **B2**, No. 7 (1 Oct), 2709.
- [6] P. B. Jamison, S. C. Abrahams *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, No. 10 (15 May), 4325.
- [7] 陈创天;《物理学报》,1977, **26**, No. 6 (Nov), 486.

## Measurement of SHG coefficients of crystals and nonlinear optical properties of BNN crystal

WANG WENCHENG WANG GANGMIN AND ZHANG ZHIMING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 21 January 1981)

### Abstract

This article describes a comparative method for experimental determination of SHG coefficients of some crystals. With the  $d_{36}^{KDP}$  as a reference standard, we measured both  $d_{36}^{KDP}$  and  $d_{31}^{BNN}$ ,  $d_{32}^{BNN}$  of several samples of BNN crystal. Their results show that the coefficient  $d_{32}^{BNN}$  is sensitively related to the stoichiometric composition of BNN crystal. Some discussions concerning the nonlinear optical properties of BNN crystal are also presented.