

磺酸水杨酸二钠晶体的非线性光学性质

苏根博 连庭尝 李征东
(中国科学院福建物质结构研究所)

王文澄 王恭明
(复旦大学物理系)

提 要

报导一种新的非线性光学材料——磺酸水杨酸二钠(简称DSS)晶体,用水溶液降温法得到光学质量优良的大单晶。X射线衍射法测定晶体属正交晶系,点群为 $mm2$ 。透射光谱在370~1300 nm范围内,测量了不同波长的主折射率和有效倍频系数。计算出相位匹配角 ϕ_1, ϕ_{11} ,得到DSS晶体相对于KDP晶体 d_{36} 的 d_{31} 和 d_{32} 值。倍频效率约为KDP晶体的3.5倍,光损伤阈值大于200 MW/cm²。晶体的抗潮解性能比KDP型晶体稍好,所以用DSS晶体制作1.06 μ 激光器的倍频元件有一定的使用价值。

一、引 言

在非线性光学新晶体材料的探索中,近年来国外对有机分子晶体的研究尤感兴趣^[1],特别是邻对位分子,具有强的电子授受基团($-NH_2, -NO_2$)的芳香环衍生物,由于其高度非对称性结构,具有很高的二阶非线性极化率,目前正被广泛地研究^[2],但此类材料都较难得到大尺寸的单晶。本文通过磺酸水杨酸二钠(disodium sulfosalicylate 简称DSS)晶体透射光谱,折射率,非线性系数,光损伤阈值的测试和相位匹配角的计算,根据这些非线性光学主要参数和大尺寸单晶的研制,对DSS晶体在非线性光学方面的应用前景作出了估价。另外DSS晶体的热电轴为 c 轴,热电系数 P 较大,介电常数 ϵ 小,晶体有较大的热电效应。

二、磺酸水杨酸二钠的非线性光学特性

磺酸水杨酸二钠分子结构式为 $NaO_3S-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COONa})(\text{OH})\cdot 3H_2O$, 从它的分子基团性质看

出,共轭苯环上有强的授主基团($-OH$),邻对位有受主基团($-SO_3$ 和 $-COO$)。这种结构型的分子内电荷转移较为强烈,使得分子的偶极矩增量 $\Delta\mu$ 较大,所以该非中心对称的晶体有较大的二阶极化率。用双信道粉末倍频技术测试DSS晶体的倍频效应,结果表明它的二次谐波讯号强度比ADP大,比 $LiIO_3$ 小,说明粉末晶体的倍频效应与块状晶体倍频系数测试的结果相符。DSS粉末结晶颗粒度 $\bar{\gamma}$ 与二次谐波讯号强度 $I^{2\omega}$ 的关系曲线的可相

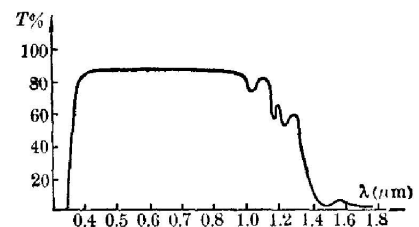


图1 DSS晶体的透射光谱
Fig. 1 The transmitted spectrum of DSS crystal

匹配性与用折射率推算出的相位匹配结果相一致。

DSS 晶体的折射率不均匀性 $<10^{-5}$ ，光学均匀性优良，样品厚为 1.3 cm 时透射光谱如图 1 所示。在调 Q 红宝石激光器上初步测得晶体的光损伤阈值 $>200 \text{ MW/cm}^2$ 。在调 Q YAG 激光器上测量，当输出功率密度为 490 MW/cm^2 时，晶体表面明显破坏。

三、晶体生长与晶体结构

原料是用磺基水杨酸钠与氢氧化钠中和制得。我们做了 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 温度范围的溶解度曲线(图 2)，用于配制生长 DSS 晶体的饱和溶液。

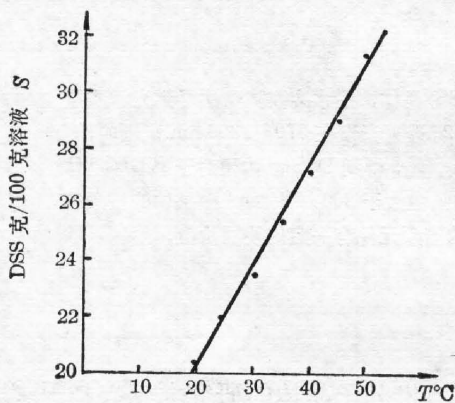


图 2 DSS 晶体溶解度曲线

Fig. 2 Solubility curve of DSS crystal

调节溶液的 pH 值为 7~8，用(001)方向切片做籽晶，限制半锥，使籽晶成锥向下沿结晶轴 c 单向生长。 c 轴方向的生长速度约 $0.8\sim 1.8 \text{ mm/day}$ ，晶体 x, y, z 三个方向生长速度比为 $V_{(001)}:V_{(100)}:V_{(010)}\simeq 15:5:1$ 。生长过程的过饱和度约 0.5°C ，溶液介稳区较宽。从上述生长条件培养出半锥尺寸为 $60\times 40\times 100 \text{ mm}$ 的透明完整大单晶(图 3)。

DSS 晶体用 X 射线衍射法测定空间点群 $P_{ca21}-C_{2v}^5$ ，每个单胞含有四个分子，晶胞参数： $a=23.058 \text{ \AA}$ ， $b=9.339 \text{ \AA}$ ， $c=5.473 \text{ \AA}$ ， a, b, c 轴的取向如图 4 所示。晶体在垂直 a 轴方向有一个完整的解理面(100)。测得晶体比重 $d=1.79$ 。热分析表明 DSS 晶体在 310°C 分解，含有三个结晶水。

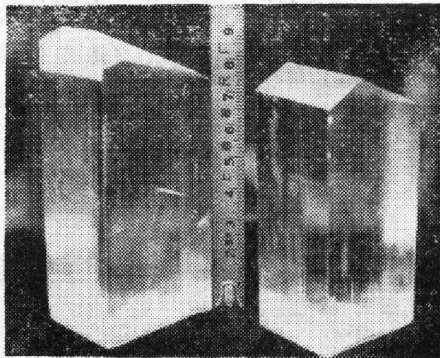


图 3 DSS 单晶

Fig. 3 DSS crystals

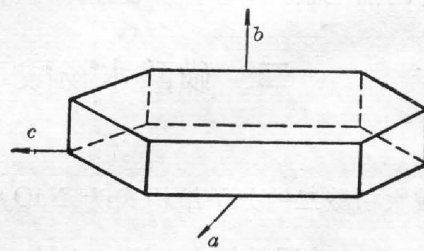


图 4 DSS 单晶取向

Fig. 4 The orientation of DSS crystal

四、DSS 晶体折射率的测量

DSS 晶体是双光轴晶体，为此我们制作了两块底面分别为(100)和(010)的等腰棱镜，如图 5 所示。

用棱镜的最小偏向原理测量了晶体在可见光区的三个主折射率 n_x, n_y, n_z ，又利用了最

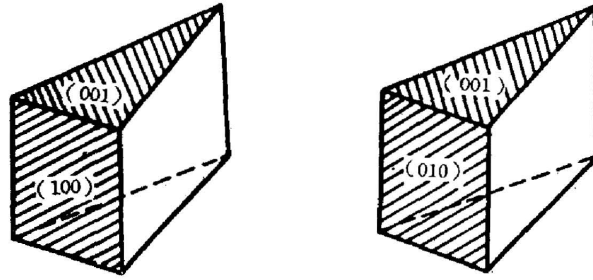


图 5 DSS 晶体的两个特征棱镜

Fig. 5 Two characteristic crossnicols of DSS crystal

表 1 室温下 DSS 晶体的折射率

Table 1 Refractive indexes of DSS crystal at room temperature

波 长 (\AA)	n_x	n_y	$n_z^{(100)}$	$n_z^{(010)}$
5320	1.5058	1.6541	1.5841	1.5843
6328	1.4984	1.6421	1.5734	1.5736
10642	1.4866	1.6231	1.5565	1.5569

小偏向角和固定入射角相结合的方法^[3]测出了晶体在 1.06μ 处的三个主折射率。其测量结果列在表 1 中。

$n_z^{(100)}$ 及 $n_z^{(010)}$ 分别表示以 (100) 面及 (010) 面为底的特征棱镜的测试结果, 所得 n_z 的差别在测量误差范围内。从以上数据可见 DSS 晶体为负双光轴晶体, 有较大的双折射率。

五、DSS 晶体非线性系数的测量

我们采用以 KDP 晶体为标准样品的 SHG 相位匹配比较测量法^[4], 测量了 DSS 晶体的非线性系数。它有 d_{31} 、 d_{32} 、 $d_{15}(=d_{31})$ 、 $d_{24}(=d_{32})$ 及 d_{33} 五个非零的二阶非线性系数。测量折射率数据为 $n_y^{2\omega} > n_y^\omega > n_z^{2\omega} > n_z^\omega > n_x^{2\omega} > n_x^\omega$, 又根据主折射率的测量结果, 只有当基频光的入射平面在 xy 平面上时, 基频光和倍频光能够实现四种形式的角度相位匹配如图 6 所示。

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{I 型} \quad \left. \begin{array}{l} e+e \rightarrow 0, \quad n_z^{2\omega} = n_{xy}^\omega(\phi_I), \\ 0+0 \rightarrow e, \quad n_{xz}^{2\omega}(\phi_I) = n_z^\omega. \end{array} \right\} \\
 \text{II 型} \quad \left. \begin{array}{l} 0+e \rightarrow e, \quad n_{xy}^{2\omega}(\phi_{II}) = \frac{1}{2}[n_{xy}^\omega(\phi_{II}) + n_z^\omega], \\ 0+e \rightarrow 0, \quad n_z^{2\omega} = \frac{1}{2}[n_z^\omega + n_{xy}^\omega(\phi'_{II})]. \end{array} \right\} \quad (1)
 \end{array} \right.$$

(1) 式表示了四种相位匹配条件, 根据有效二阶极化强度的表示式^[5], 其中第二(ϕ'_I)和第四(ϕ'_{II})二种匹配条件按晶体的对称性, 它们的有效非线性系数等于零。对于第一(ϕ_I)和第三(ϕ_{II})二种匹配条件可由晶体在这二种匹配条件下产生的有效二阶极化强度的表示式分别写出它们的有效非线性系数为:

$$d_{\text{eff}}^I = d_{31} \sin^3 \phi_I + d_{32} \cos^3 \phi_I, \quad (2)$$

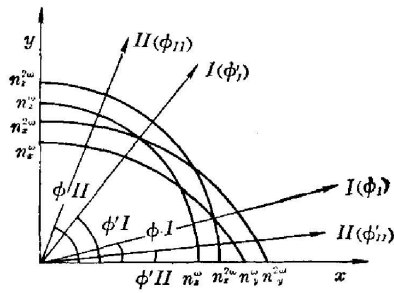


图 6 DSS 晶体折射率曲面在 x, y 平面的截痕及相位匹配方向

Fig. 6 The intersection of refractive index surfaces on x, y planes of DSS crystal and its phase matching direction

$$d_{\text{eff}}^{II} = d_{15} \sin^2 \phi_{II} + d_{24} \cos^2 \phi_{II} \quad (3)$$

因为 $d_{15} = d_{31}, d_{24} = d_{32}$, 所以 (3) 式可改写成:

$$d_{\text{eff}}^{II} = d_{31} \sin^2 \phi_{II} + d_{32} \cos^2 \phi_{II} \quad (4)$$

在测量 d_{eff} 之前必须首先求出 I 类的相位匹配角 ϕ_I 和 II 类相位匹配角 ϕ_{II} 。对于 I 型 $e+e \rightarrow 0$ 的相位匹配角 ϕ_I 。可由 Fresnel 方程^[5]求出:

当 $\theta = 90^\circ, n_{xy}^\omega(\phi_I) = n_z^{2\omega}$ 时可得

$$\sin^2 \phi_I = \frac{(n_z^{2\omega})^{-2} - (n_y^\omega)^{-2}}{(n_x^\omega)^{-2} - (n_y^\omega)^{-2}} \quad (5)$$

将测得的 $n_x^\omega, n_y^\omega, n_z^{2\omega}$ 代入 (1) 式求得 $\phi_I = 30.8^\circ$, 对于 II 型 $e+0 \rightarrow e$ 的匹配角 ϕ_{II} , 必须从下面三个方程来求解:

$$\left. \begin{aligned} \frac{(n_y^\omega)^{-2} [n_{xy}^\omega(\phi_{II})]^{-2}}{(n_y^\omega)^{-2} - (n_x^\omega)^{-2}} &= \sin^2(\phi_{II}), \\ \frac{(n_y^{2\omega})^{-2} - [n_{xy}^{2\omega}(\phi_{II})]^{-2}}{(n_y^{2\omega})^{-2} - (n_x^{2\omega})^{-2}} &= \sin^2(\phi_{II}), \\ n_{xy}^\omega(\phi_{II}) &= 2n_{xy}^{2\omega}(\phi_{II}) - n_z^\omega \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

将测量得到的各折射率数据代入 (6) 式, 用计算机求出方程组 (6) 的根得到 $\phi_{II} = 62.2^\circ$ 。

我们将 $\phi_I = 30.8^\circ$ 和 $\phi_{II} = 62.2^\circ$ (ϕ 为基频光波矢与 x 轴的夹角) 分别加工两块 DSS 晶体, 按 I 型 $e+e \rightarrow 0$ 和 II 型 $e+0 \rightarrow e$ 的实验配置分别测得 d_{eff}^I 和 d_{eff}^{II} , 代入方程 (2), (4) 求得 d_{31} 和 d_{32} 。

为了调试测量装置处于可靠状态, 在测量 DSS 晶体之前用一块 ADP 晶体与作为标准的 KDP 晶体进行比较测量, 测得 $d_{36}^{\text{ADP}}/d_{36}^{\text{KDP}} = 1.22 \pm 0.03$, 此值与国外报导的 $d_{36}^{\text{ADP}}/d_{36}^{\text{KDP}} = 1.21$ 是很接近的, 因此本测量方法是可靠的。在取得可靠数据后, 再将 DSS 晶体取代 ADP 晶体与 KDP 晶体进行比较测量, 其测量结果列在表 2 中。

表 2 DSS 晶体的有效倍频系数和它的 d_{31}, d_{32} 值

Table 2 The effective SHG coefficients of DSS crystal as well as its d_{31}, d_{32}

$d_{\text{eff}}^{\text{DSS}}(I \text{ 类相位匹配})/d_{\text{eff}}^{\text{KDP}}$	1.73 ± 0.07
$d_{\text{eff}}^{\text{DSS}}(II \text{ 类相位匹配})/d_{\text{eff}}^{\text{KDP}}$	1.84 ± 0.06
$d_{31}^{\text{DSS}}/d_{36}^{\text{KDP}}$	1.25 ± 0.05
$d_{32}^{\text{DSS}}/d_{36}^{\text{KDP}}$	1.13 ± 0.04

实验没有考虑晶体样品对基波及倍频波的吸收所引起的测量误差。表 2 中所给的误差是根据多次测量得到的平均值与每次测量的误差的平均值得到的。各个值中的绝对误差为 $\pm 0.04 \sim 0.07$, 但相对误差均为 $\leq \pm 4\%$ 。

在测量 II 类相位匹配的有效倍频系数 $d_{\text{eff}}^{\text{DSS}}$ 时, 基频光经起偏后还要分解成一束 o 光和一束 e 光, 使得射入倍频晶体的基频光强要比 I 类匹配的基频光强小一倍, 因此 $d_{\text{eff}}^{\text{DSS}}(II \text{ 类匹配})$ 的实际值是所测数值的四倍。

为了进一步验证以上 DSS 非线性参数的结果, 测试其 $1.06\mu\sim 0.53\mu$ 的倍频转换效率, YAG 激光器的输出为 461 mJ, 测量结果列于表 3:

表 3 DSS 晶体的倍频转换效率
Table 3 The SHG conversion efficiency of DSS crystal

晶体编号	相匹配类型和角度	晶体长 (mm)	输出能量 (mJ)	转换效率 (%)
DSS 2*	I 类 $ee\rightarrow 0$ $\begin{cases} \theta=90^\circ \\ \varphi=30.8^\circ \end{cases}$	9.9	57.4	12
DSS 1*	$eo\rightarrow 0$ $\begin{cases} \theta=90^\circ \\ \varphi=62.2^\circ \end{cases}$	11	57.8	12.5

从表 3 可看出 DSS 晶体有较大的倍频转换效率, I 类和 II 类的转换效率相差不大。在测试过程中对 φ 角进行了微调, 当 I 类和 II 类匹配的 φ 角有微小变化时, 0.53μ 的输出能量就明显下降, 说明了从折射率测试所推算的 I 、 II 类相位匹配也是可靠的。

六、结 论

从 DSS 晶体非线性光学主要参数的测量结果可知, 采用 II 类相匹配 DSS 晶体的倍频器件的倍频效率约为 KDP 晶体的 3.5 倍, 为 ADP 晶体的 2.3 倍。由于 DSS 晶体较容易生长出大尺寸的完整晶体, 而且晶体的抗潮解性能比 ADP, KDP 要好, 所以用 DSS 晶体作 1.06μ 激光器的倍频元件有一定的实用价值。

福建物质结构研究所蔡进华同志进行 DSS 晶体的结构测定, 吴柏昌、江永才同志进行粉末晶体倍频效应测试, 黄德如同志作了晶体的透射光谱, 傅逢呈同志和复旦大学物理系姜杏梅同志进行晶体棱镜和晶体倍频元件的加工, 感谢他们对本研究工作的协助和帮助。

参 考 文 献

- [1] J. L. Oudar, R. Hierle; *J. A. P.*, 1977, **48**, No. 7 (Jul), 2699.
- [2] J. L. Oudar, D. S. Chemla; *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, No. 6 (15 Mar), 2664.
- [3] 王恭明, 王文澄; 《物理》(待发表).
- [4] 王文澄, 王恭明; 《光学学报》, 1981, **1**, No. 6 (Nov), 537.
- [5] M. Born, E. Wolf; 《Principles of Optics》, (Macmillan, New York, 1964).
- [6] F. Zernike, J. E. Midwinter; 《Applied Nonlinear Optics》, (Academic press, New York, 1973).

征 订 启 事

本编辑部备有 1981 年第 1 卷 1~6 期合订本, 如有要购买者, 请来函上海市 8211 信箱《光学学报》编辑部, 定价人民币拾元(包括邮费)。过期缺本, 本编辑部也可补售, 每期定价人民币 1 元正。

《光学学报》编辑部

The nonlinear optical properties of disodium sulfosaticylate

SU GENBO LIAN TINGCHANG LI ZHENG DONG

(Fujian Institute of Research on the Matter, Structure Academia Sinica, Fuzhou)

WANG WENCHENG AND WANG GONGMING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 28 September 1981)

Abstract

A new nonlinear optical crystal, disodium sulfosaticylate (DSS) is reported. Large single crystal with good optical quality have been grown in solution by the cooling method. X-ray structural determination shows that the crystal belongs to orthorhombic system with point group $mm2$. Its transmitted spectrum is in the range of 370~1300 nm. The refractive indices at various wavelengths as well as the effective nonlinear coefficients d_{eff} have been measured. Based on the calculation of the phase-matching angles ϕ_I and ϕ_{II} , the values of d_{31} and d_{32} of DSS crystal relative to d_{36} of KDP crystal have been obtained. It is found that the SHG conversion efficiency of DSS crystal is about 3.5 times than that of KDP crystal. Moreover, the optical damage threshold is higher than 200 MW/cm². The crystal exhibits a somewhat better deliquescent resistant property than the KDP crystal. It is believed that this crystal has some practical values of using as the SHG element for 1.06 μ laser.

中国光学学会常务理事(扩大)会、国家科委光学及应用光学学科组联席会议

中国光学学会和国家科委光学及应用光学学科组于1982年5月14日至18日在安徽省屯溪市召开了常务理事(扩大)会和学科组联席会议。出席会议的常务理事23人,学科组成员19人,各专业委员会主任、副主任10人,各专业委员会秘书7人,会议由中国光学学会理事长王大珩教授和龚祖同教授等九位副理事长主持。

会议代表们听取了“中国光学发展调研报告”和“国家科委激光应用调查报告”。国家科委光学及应用光学学科组和中国光学学会成立后,各学科分组和各专业委员会就各专业的发展现状和发展规划进行了较为广泛的调查研究,写出了各专业发展的调研报告。三年多来,近千名光学科技人员和工作者参加了座谈讨论,于此基础上,光学科技情报分组和光学情报专业委员会组成班子,进一步调研了主要工业发达国家发展光学的主要经验和特点,最后写成“关于发展我国光学事业的看法和意见”一文。与会代表听取并讨论了这一报告。

常务理事们听取了王大珩理事长作的“中国光学学会成立以来的工作汇报”,肯定了学会成立二年多来在国内、外学术交流和组织发展上的成绩,也对学会工作中的缺点和问题提出意见和建议。

常务理事们对光学学会第一届代表大会以后建立的“光学情报专业委员会”、“颜色光学专业委员会”、

(下转第457页)