

# 磺酸水杨酸二钠晶体的 和频产生和荧光特性\*

王文澄 王恭明 陈湛 章志鸣  
(复旦大学物理系)

苏根博  
(中国科学院福建物质结构研究所)

## 提 要

本文报导了 $1.06\mu$ 基频泵浦光和 $0.53\mu$ 倍频信号光共线通过磺酸水杨酸二钠(简称DSS)晶体的光学和频产生以及晶体对和频光强烈吸收所发射的荧光特性;讨论了荧光产生的机制。

## 一、引 言

磺酸水杨酸二钠(简称DSS)晶体的化学和物理性质以及非线性的光学倍频性质已作过报导<sup>[1]</sup>。由于DSS晶体易于实现位相匹配,并具有较大的非线性系数,因而引起人们的广泛兴趣,但是,在紫外波段DSS晶体存在强烈的基本吸收(其透射光谱如图1所示),这就限制了它在非线性光学技术中的应用。

本文报导了实现DSS晶体光学和频产生的位相匹配条件以及和频光的性质;通过对晶体的近红外波段的吸收光谱的测量,分析了该晶体发射荧光的机制。

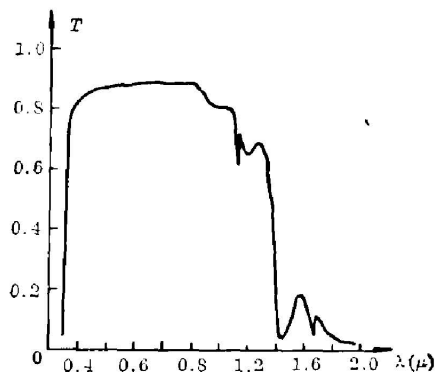


图1 DSS晶体的透射光谱

Fig. 1 Transmission spectrum of DSS crystal

收稿日期: 1982年9月17日; 收到修改稿日期: 1983年1月31日

\* 本文在'83 ICL(中国,广州)上宣读

## 二、实验装置和结果

实验装置如图 2 所示, 铌酸锂晶体电光调 Q 的脉冲 YAG 激光器输出  $1.06\ \mu$  脉冲宽度为  $6\ \text{ns}$ , 偏振沿水平方向, 重复率为  $5\ \text{pps}$  的基频光, 经过 KDP 晶体后可以产生偏振在垂直方向的  $0.53\ \mu$  的倍频光。基频泵浦光和倍频信号光共线地射入 DSS 晶体, 使之产生波长为  $3547\ \text{\AA}$  的和频(紫外)光。用紫外单色仪和光电倍增管 PMT 接收和频光信号, 然后输入到激光光度计 BOXCAR, 最后由数字电压表(PZ8)显示测量值, 并由 LY-4 打印机记录数据。

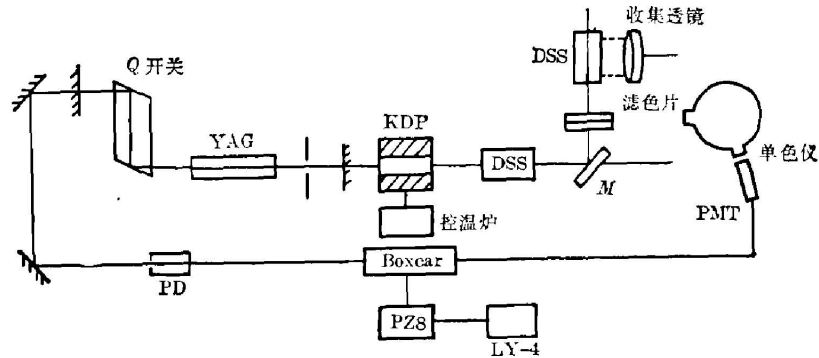


图 2 测量 DSS 晶体和频光及荧光特性的装置图

Fig. 2 Schematic diagram for measuring the SF and fluorescent characteristics of DSS crystal

### 1. 光学和频产生

表 1 列出了 DSS 晶体的主折射率, 除  $3547\ \text{\AA}$  处的折射率是由柯希公式外推得到外, 其它均为在实验室中测量的实测值。

根据  $n_y > n_z > n_x$ , 可以采用 II 型相位匹配。实验中的晶体取向如图 3 所示: 基频泵浦

表 1 DSS 晶体的折射率数据

Table 1 Refractive index data of DSS crystal

波 长 ( $\text{\AA}$ )	$n_x$	$n_y$	$n_z$
10640	1.4866	1.6231	1.5567
6328	1.4984	1.6421	1.5735
5320	1.5081	1.6541	1.5842
4916	1.5123	1.6617	1.5913
4358	1.5202	1.6769	1.6058
4047	1.5280	1.6834	1.6181
*3547	1.5503	1.7141	1.6481

\* 柯希公式  $n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 + \dots$

光  $k_\omega$  的偏振与晶体的  $XY$  平面平行, 倍频信号光  $k_{2\omega}$  的偏振与晶体的  $z$  轴平行, 和频光  $k_{3\omega}$  的偏振与晶体的  $XY$  平面平行,  $k_\omega \parallel k_{2\omega} \parallel k_{3\omega}$ , 并都与晶体的  $z$  轴垂直。当

$$\Delta k = k_{3\omega} - (k_{2\omega} + k_\omega) = 0$$

时, 即当

$$3\omega n^{3\omega}(\theta, \phi_m) = 2\omega n_z^{2\omega} + \omega n^\omega(\theta, \phi_m) \tag{1}$$

时, 位相匹配条件得到满足。在上述实验配置下,  $\theta = 90^\circ$ , 根据折射率的非涅耳方程, 可以把等式(1)改写为下式:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} n_x^\omega \left\{ 1 + \frac{\cos^2 \phi_m [(n_x^\omega)^2 - (n_y^\omega)^2]}{(n_y^\omega)^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} + \frac{2}{3} n_z^{2\omega} \\ & = n_x^{3\omega} \left\{ 1 + \frac{\cos^2 \phi_m [(n_x^{3\omega})^2 - (n_y^{3\omega})^2]}{(n_y^{3\omega})^2} \right\}^{-\frac{1}{2}}, \end{aligned} \tag{2}$$

把表 1 中有关的折射率代入(2)式, 并用逐步逼近叠代法, 可求得位相匹配角为  $\phi_m = 85^\circ 2'$ , 按照  $\theta = 90^\circ$ ,  $\phi_m = 85^\circ 2'$  截制的晶体, 进行光学和频产生的实验, 得到和频光的光强与匹配角偏离  $\Delta\phi = \phi - \phi_m$  之间的曲线关系如图 4 所示。

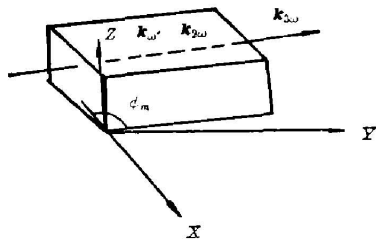


图 3 用于和频产生 DSS 晶体的取向  
Fig. 3 Orientation of DSS crystal for sum-frequency generation

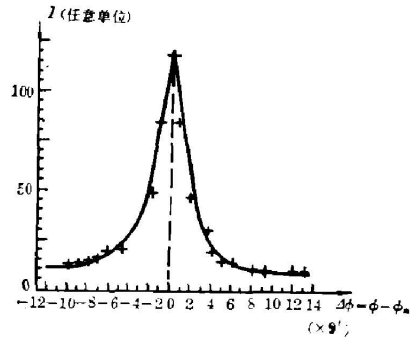


图 4 和频光的光强与匹配角偏离  $\Delta\phi$  的关系曲线  
Fig. 4 Dependence of the SF light intensity to the deviation of the matching angle ( $\Delta\phi$ )

### 2. 和频光的特性

当 DSS 晶体取向满足和频产生的位相匹配条件时, 得到一束具有方向性很好、偏振特性及单色性很好的波长为  $3547 \text{ \AA}$  的相干光。当泵浦光的能量为  $30 \text{ mJ}$ , 信号光的能量为  $1.73 \text{ mJ}$ , 晶体通光长度为  $14 \text{ mm}$  时, 测得的和频光的能量为  $0.094 \text{ mJ}$ , 相对于信号光的能量, 和频产生的转换效率为  $5.4\%$ 。

按照光学和频过程的一般理论处理<sup>[2]</sup>, 光学和频过程的增益因子为

$$g = \left[ \frac{8\omega_2\omega_3 P_\omega(0) d_{\text{eff}}^2 \mu_0}{n_2 n_3 (n_1 + 1)^2 \pi \omega_1^2 C} \right]^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

其中  $\omega_2$ 、 $\omega_3$  分别为信号光及和频光的圆频率,  $P_\omega(0)$  为入射基频光的功率, 在本实验中,  $P_\omega(0) = 5.0 \times 10^6 \text{ W}$ ,  $d_{\text{eff}}$  为晶体的有效非线性系数, 根据文献[1]中给出的公式和数据, 当  $\theta = 90^\circ$ ,  $\phi_m = 85^\circ 2'$  时,  $d_{\text{eff}} = 1.57 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ , 实验中光束的腰半径为  $w_0 = 1.3 \text{ mm}$ ,  $\mu_0$  为真空中的导磁率,  $C$  为真空中光速,  $n_1$ 、 $n_2$  和  $n_3$  分别为晶体在基频光、倍频光及和频光波长处的折射率。把上述数据代入(3)式, 求得  $g = 4.67 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$ 。由于晶体对  $3547 \text{ \AA}$  的和

频光有很强的吸收,我们采用如下方式计算和频过程转换效率  $\eta$  的理论值:把  $l=14\text{ mm}$  的晶体分为  $\Delta l=1\text{ mm}$  的 14 个分段,如图 5 所示。第  $i$  分段所产生的和频光功率为  $P_{3\omega}^{(i)}$ ,传输到晶体端面处( $x=l$  处)时,有相当一部分功率被晶体所吸收,衰减为

$$P_{3\omega}^{(i)}(l) = P_{3\omega}^{(i)} \exp[-\alpha_3(l-x_i)],$$

其中  $\alpha_3$  为晶体对和频光的吸收系数,其测量值为  $0.525\text{ mm}^{-1}$ 。在输出端面  $x=l$  处,晶体中总的和频光功率为

$$P_{3\omega}(l) = \sum_{i=1}^{14} P_{3\omega}^{(i)}(l) = \sum_{i=1}^{14} (\omega_3/\omega_2) \sin^2(\Delta l \cdot g/2) P_{2\omega}^{(i)} \exp[-\alpha_3(l-x_i)], \quad (4)$$

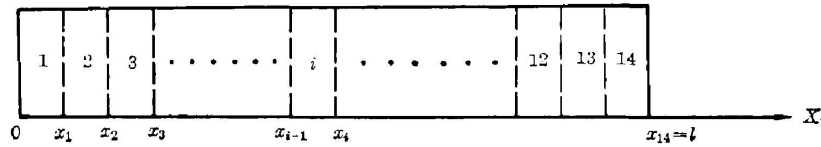


图 5 计算和频效率的示意图

Fig. 5 Diagram for computing the efficiency of sum-frequency generation

其中  $P_{2\omega}^{(i)}$  为每一分段中倍频光的功率

$$P_{2\omega}^{(i)} = P_{2\omega}^{(i-1)} [1 - \sin^2(\Delta l \cdot g/2)] \quad (i=2, 3, \dots, 14), \quad (5)$$

而  $P_{2\omega}^{(1)} = 4n_2 P_{2\omega}(0) / (n_2 + 1)^2$ ,  $P_{2\omega}(0)$  的测量值为  $2.88 \times 10^5\text{ W}$ , 计算得到  $P_{3\omega}(l) = 2.86 \times 10^4\text{ W}$ , 因此,和频过程的转换效率可由下式

$$\eta = [4n_3 P_{3\omega}(l) / (n_3 + 1)^2] / P_{2\omega}(0) \quad (6)$$

求得为  $\eta_{\text{计算值}} = 9.4\%$ , 这个  $\eta_{\text{计算值}}$  比  $\eta_{\text{测量值}} = 5.4\%$  稍大一些,这是由于晶体对基频光也有吸收,而在上述计算中没有考虑这一因素所致。通过上述计算及分析可知,在上述实验条件下,为了达到大约为 5% 的转换效率,晶体长度只要  $l=6\text{ mm}$  就足够了,晶体过长对效率提高没有多大用处,为了提高效率,应增加泵浦光的功率密度  $P_{\omega}(0) / \pi w_0^2$ 。

### 3. 荧光特性

把一束由第一块 DSS 晶体光学和频所产生的紫外光经反射镜  $M$  入射到第二块 DSS 晶

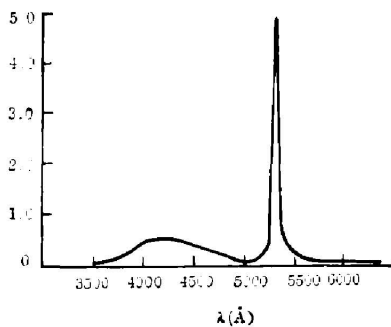


图 6 DSS 晶体的荧光光谱

Fig. 6 The fluorescent spectrum of DSS crystal

体中。实验发现,紫外光的能量几乎全部被晶体吸收,与此同时,晶体发射相当强的蓝紫色荧光。测得荧光的光谱范围在  $3900 \sim 4600\text{ \AA}$  之间,峰值位置在  $4200\text{ \AA}$  处,如图 6 所示。把脉冲宽度为微微秒量级,脉冲间隔为  $8\text{ ns}$  的锁模红宝石激光,经倍频之后得到的  $3472\text{ \AA}$  的光脉冲序列,再入射到 DSS 晶体激发出蓝紫色荧光。用图 7 所示的实验装置测量荧光的脉宽,根据示波器上所显示的荧光波形,可以估计荧光的寿命约为  $4\text{ ns}$ 。图 8 给出 DSS 晶体所发出的峰值处( $4200\text{ \AA}$ )的荧光强度与入射的紫外光( $3547\text{ \AA}$ )的强度的关系曲线,当紫外光能量较低时,呈线性关系,当紫外光能量较大时,开始出现饱和趋势。

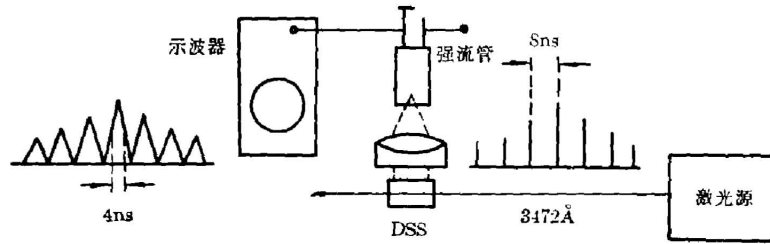


图 7 测量 DSS 晶体荧光寿命的装置示意图  
Fig. 7 Schematic diagram for measuring the fluorescent lifetime of DSS crystal

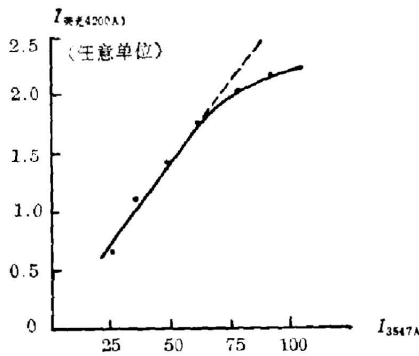


图 8 DSS 晶体的荧光强度与紫外光(3547 Å)光强的关系曲线

Fig. 8 The dependence of the fluorescent intensity of DSS crystal on the incident intensity of the ultra-X violet light at 3547 Å

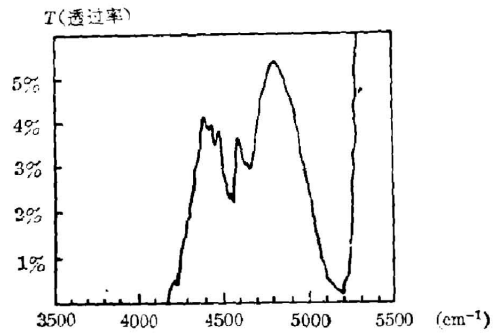


图 9 DSS 晶体的近红外吸收光谱  
Fig. 9 The absorption spectrum of DSS crystal in the near infrared region

#### 4. 荧光的机制

DSS 晶体在 3700 Å 处开始的短波区, 晶体出现很强的基本吸收(见图 1), 因此可得 DSS 晶体的禁带宽度约为 3.35 eV。为了确定发出荧光的复合中心的能级位置, 测量了 DSS 晶体在近红外波段的吸收光谱, 如图 9 所示。由图 9 可知, DSS 晶体在近红外区的 5168 cm<sup>-1</sup>(0.64 eV)、4654 cm<sup>-1</sup>(0.58 eV)、4556 cm<sup>-1</sup>(0.56 eV)、4450 cm<sup>-1</sup>(0.55 eV) 及 4228 cm<sup>-1</sup>(0.53 eV) 处共有五个吸收峰。同时, 该晶体在 4200 Å 附近没有吸收峰。因此, 我们认为产生荧光的能级是位于禁带中靠近价带的若干复合中心能级, 如图 10 所示。

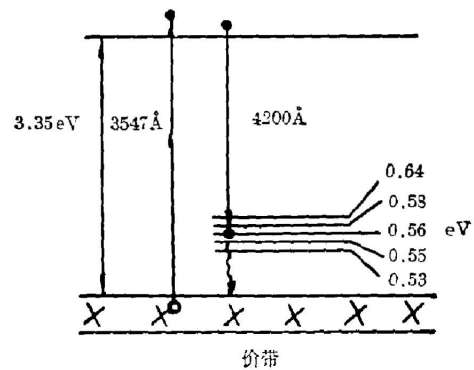


图 10 DSS 晶体的复合中心能级  
Fig. 10 The energy levels of recombination centers in DSS crystal

根据以上讨论, 荧光的产生是由于价带中的电子吸收了 3547 Å 的紫外光以后, 跃迁到导带中去; 然后导带中的电子直接跃迁到复合中心能级, 发出荧光, 最后无辐射地弛豫到价带

中。由于禁带中的复合中心能级均有一定的宽度,所以荧光光谱有较宽的范围。

### 三、结 论

DSS 晶体容易实现位相匹配的光学和频产生过程,并具有较高的转换效率。由于和频光的波长正好位于该晶体的基本吸收区内,因此使它有可能发出较强的蓝紫色荧光。通过对荧光特性的研究,确定了发射荧光的复合中心能级的位置,并用 DSS 晶体在近红外区的吸收光谱加以证实,这种方法可能是研究晶体能带结构的一种有效的途径。

本工作得到钱士雄同志和姜杏梅同志的有益帮助,在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 苏根博,王文澄等;《光学学报》,1982,2, No. 5 (Nov), 439.  
 [2] A. Yariv; 《Quantum Electronics》, (John Wiley and Sons Inc., 1975), 454.

## The optical sum-frequency generation and the fluorescent characters of disodium sulfosaticylate DSS crystals\*

WANG WENCHEN WANG GONGMIN CHEN ZHA AND ZHANG ZHIMING  
 (Physics Department, Fudan University, Shanghai)

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

(Received 17, September 1982, revised 31 January 1983)

### Abstract

This article reports the experimental results of the optical sum-frequency generation at  $3547 \text{ \AA}$  of DSS crystals with a pumping light at  $1.06 \mu\text{m}$  and a signal light at  $5320 \text{ \AA}$ . The fluorescent characters of the DSS crystal have been investigated and the emission mechanism of the fluorescence resulted from the intensive absorption of the crystal at  $3547 \text{ \AA}$  has been discussed.

\* This paper was presented at '83 ICL (Guangzhou, China)