

文章编号: 0253-2239(2003)11-1300-6

# 低对称性非线性光学晶体硼酸铋(BIBO)的 1064 nm 三倍频性质\*

王正平 杜晨林 滕冰 许心光 许贵宝 傅琨 王继扬 邵宗书  
(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

**摘要:** 采用高温溶液法成功生长出高光学质量的硼酸铋(BIBO)晶体,尺寸达到 24 mm×19 mm×35 mm,质量为 48 g。对 BIBO 晶体进行了定向,并测量了该晶体的主轴折射率。讨论了 BIBO 晶体的 1064 nm 三倍频性质,包括相位匹配角、有效非线性光学系数  $d_{\text{eff}}$ 、容限角、走离角等。结果表明,BIBO 晶体的最佳三倍频方向为(137.7°, 130°),其有效非线性光学系数数值达到 3.60 pm/V,属 I 类相位匹配。就主平面内的相位匹配方向而言,(146.4°, 90°)具有最大的有效非线性光学系数值,为 3.16 pm/V。在 1064 nm 的腔外三倍频实验中,(146.4°, 90°)BIBO 晶体的转换效率达到 39.5%,角度容限半宽为 0.22 mrad·cm,该数值与 0.175 mrad·cm 的计算值基本符合。由于(33.6°, 90°)BIBO 晶体的有效非线性光学系数较小(0.31 pm/V),其三倍频转换效率小于 5%。

**关键词:** 非线性光学; 蓝紫激光光源; BIBO 晶体; 1064 nm 三倍频; 转换效率

中图分类号: O437 文献标识码: A

## 1 引 言

硼酸铋晶体( $\text{BiB}_3\text{O}_6$ , 缩写为 BIBO)晶体是一种低对称性的非线性光学晶体,虽然早在 1962 年就已有  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶相的报道<sup>[1]</sup>,但是直到 1999 年才有可用于倍频性质测试的  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  单晶出现,尺寸为 20 mm×20 mm×30 mm<sup>[2]</sup>。 $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体属单斜晶系,点群 2,空间群  $C_2$ ,晶胞参量为  $a=0.71204$  nm,  $b=0.49949$  nm,  $c=0.65078$  nm,  $\beta=105.6^\circ$ 。目前,我们实验室采用高温溶液法已成功生长出尺寸达到 24 mm×19 mm×35 mm 的  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体,质量为 48 g,晶体完全透明,无任何宏观缺陷,如图 1 所示。 $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体除了具有不潮解、物化性能稳定、光损伤阈值高等特点之外,其显著优势是有效非线性光学系数( $d_{\text{eff}}$ )比较大,甚至高于磷酸钛氧钾( $\text{KTiOPO}_4$ , KTP)<sup>[3]</sup>,在 1064 nm 的腔外倍频实验中其转换效率可达到近 70%<sup>[4]</sup>。此外, $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的透光波段为 270~2600 nm,不仅可实现 1064 nm 的倍频,还可实现 1064 nm+532 nm→355 nm 的和频,即通常所谓的 1064 nm 三倍频,这是磷酸钛氧钾晶体所力不能及的(其紫外透过截止波长位于 350 nm 附近)。 $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的双折射率差较大,相

位匹配波长随角度的变化灵敏,因此不仅可用作高效的倍频、和频器件,而且在光学参变振荡(Optical parametric oscillator, OPO)等领域也具有一定应用前景。



Fig. 1 As-grown crystal of BIBO

## 2 晶体定向

$\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体属对称性较低的单斜晶系,是光学双轴晶体,其折射率主轴( $x, y, z$ )与结晶学主轴( $a, b, c$ )不完全一致。由于该晶体点群为 2,空间群为  $C_2$ ,故折射率主轴之一即为结晶学主轴  $b$ ,另外两个折射率主轴在(010)平面内,与结晶学主轴  $a, c$  呈一定角度。我们加工了  $b$  轴切向的  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶片,在 XPT-6 型偏光显微镜下进行偏振消光实验,确定出(010)平面内晶体的一个折射率主轴与  $c$  轴夹角为  $47.2^\circ$ ,相应地另一个折射率主轴与  $c$  轴夹角为  $137.2^\circ$ 。然后

\* 国家重点基础研究和发展规划资助课题。

E-mail: zpwang@icm.sdu.edu.cn

收稿日期:2002-09-02; 收到修改稿日期:2002-10-28

沿所确定的三个折射率主轴方向加工正切的  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  样品,通过各轴上折射率的比较确定出如下关系:  $x//b, (y,c)=47.2^\circ, (z,a)=31.6^\circ$ ,如图 2 所示,其中  $x, y, z$  的定义遵循  $n_x < n_y < n_z$  原则。按照传统习惯,我们以极坐标  $(\theta, \phi)$  来表示任意空间方向  $N$ ,其中  $\theta$  为  $N$  与  $z$  轴的夹角,  $\phi$  为  $N$  在  $xy$  平面上的投影与  $x$  轴的夹角,如图 2 所示。

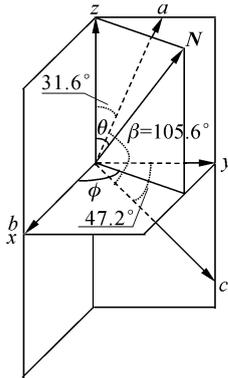


Fig. 2 Orientation of BIBO crystal and definition of polar-coordinates

### 3 晶体折射率

Hellwig 等<sup>[5]</sup>测量了  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体在近紫外到红外 13 个波长处的主轴折射率,结果如表 1 所示。

Table 1 Reported index data on the principal axis of BIBO crystal

Wavelength $\lambda/\text{nm}$	$n_x$	$n_y$	$n_z$
365.02	1.8413	1.8826	2.0453
404.66	1.8210	1.8585	2.0135
435.83	1.8099	1.8453	1.9962
480.00	1.7983	1.8316	1.9784
546.07	1.7865	1.8180	1.9606
587.65	1.7811	1.8118	1.9526
643.85	1.7756	1.8053	1.9444
706.52	1.7709	1.8000	1.9374
852.11	1.7637	1.7915	1.9266
1013.98	1.7585	1.7854	1.9190
1529.58	1.7485	1.7732	1.9038
1970.02	1.7409	1.7638	1.8924
2325.31	1.7342	1.7551	1.8818

根据表 1 数据他们拟合出如下色散方程:

$$n_x^2 = 3.0740 + \frac{0.0323}{\lambda^2 - 0.0316} - 0.013372\lambda^2, \quad (1)$$

$$n_y^2 = 3.1685 + \frac{0.0373}{\lambda^2 - 0.0346} - 0.017502\lambda^2, \quad (2)$$

$$n_z^2 = 3.6545 + \frac{0.0511}{\lambda^2 - 0.0371} - 0.022602\lambda^2, \quad (3)$$

在此基础上, Hellwig 等集中研究了  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的倍频性质,包括相位匹配角、容限角、非线性光学系数等。对于该晶体的三倍频性质,他们未作讨论。

我们使用 WZX-1 型 V 棱镜折射仪(上海光学仪器厂),以 V 棱镜法测得了  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体在可见波段内 7 条谱线上的折射率,结果如表 2 所示。对照表 1、表 2 可知,两表所列结果基本一致,相同波长处折射率的差别一般位于小数点后第 4 位。实验所用晶体沿折射率主轴方向切割,  $x \times y \times z$  的尺寸为  $8.8 \text{ mm} \times 9.6 \text{ mm} \times 9.1 \text{ mm}$ ,六面抛光。利用该晶体及色散方程(1)~(3),我们进一步实测了  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  在两种频率变换过程中的相位匹配角:  $zy$  主平面内 1064 nm I 类倍频的相位匹配角为  $(11.6^\circ, 90^\circ)$ ,  $zx$  主平面内 1064 nm II 类三倍频(1064 nm 快光 + 532 nm 慢光)的相位匹配角为  $(71.3^\circ, 0^\circ)$ 。根据方程(1)~(3)可以得到这两个角度的计算值,分别为  $(11.1^\circ, 90^\circ)$ ,  $(71.6^\circ, 0^\circ)$ ,与实测值非常接近。以上实验说明,色散方程(1)~(3)具有较高的精确度,从而保证了下文中之以为基础的相关计算的可靠性。

Table 2 Measured index data on the principal axis of BIBO crystal

Wavelength $\lambda/\text{nm}$	$n_x$	$n_y$	$n_z$
404.66	1.8247	1.8601	2.0111
435.83	1.8099	1.8453	1.9962
486.13	1.7970	1.8301	1.9760
546.07	1.7863	1.8182	1.9607
589.30	1.7812	1.8116	1.9526
656.27	1.7749	1.8038	1.9428
706.52	1.7715	1.8002	1.9378

### 4 相位匹配曲线

根据  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的折射率色散方程(1)~(3),计算了 1064 nm 三倍频的相位匹配曲线,如图 3、图 4 所示。相位匹配曲线具有  $mmm$  对称性,八个卦限内的情况完全相同,图 3、图 4 皆以第一卦限为例  $(90^\circ \geq \theta \geq 0^\circ, 90^\circ \geq \phi \geq 0^\circ)$ 。图 3 对应 I 类相位匹配,主平面上的相位匹配角分别为  $(33.6^\circ, 90^\circ)$ 、 $(56.3^\circ, 0^\circ)$ 。图 4 对应 II 类相位匹配中 1064 nm 快光与 532 nm 慢光进行和频的情况,主平面上的相位匹配角分别为  $(47.1^\circ, 90^\circ)$ 、 $(71.6^\circ, 0^\circ)$ 。至于 II 类相位匹配的另外一种情况,即 1064 nm 慢光与 532 nm 快光的和频情况,计算表明无法实现相位匹配。图 3、图 4 中相位匹配曲线上  $d_{\text{eff}}$  最大的方向通常称为最佳相

位匹配方向,是晶体加工的优选方向。

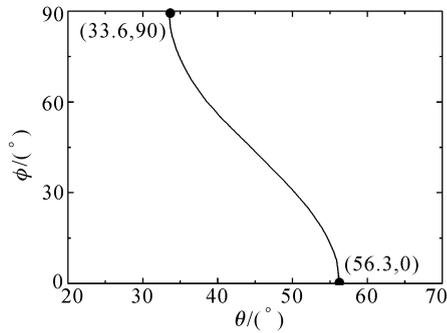


Fig. 3 Type-I phase-matching curve for the third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal

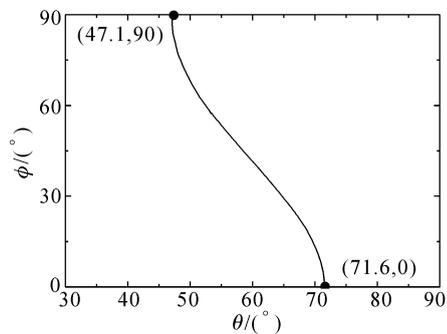


Fig. 4 Type-II phase-matching curve for the third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal (1064 nm fast wave+532 nm slow wave)

## 5 $d_{\text{eff}}$ 的空间分布

如前文所述,  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体属对称性较低的单斜晶系,  $d_{\text{eff}}$  的对称性与其它晶体相比也比较低, 为  $2/m$ , 其空间分布的独立卦限有两个, 在此取为第一卦限 ( $90^\circ \geq \theta \geq 0^\circ, 90^\circ \geq \phi \geq 0^\circ$ ) 和第六卦限 ( $180^\circ \geq \theta \geq 90^\circ, 180^\circ \geq \phi \geq 90^\circ$ )。  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体非零的二阶非线性光学系数共有 8 个, 其大小分别为  $d_{222} = \pm 2.53, d_{211} = \pm 2.3, d_{233} = 1.3, d_{231} = \pm 2.3, d_{112} = \pm 2.8, d_{332} = 1.9, d_{312} = \pm 2.4, d_{132} = \pm 2.4$ <sup>[3]</sup>。根据这些数值以及图 3、图 4 所示的  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的相位匹配曲线, 计算了相应三倍频  $d_{\text{eff}}$  的空间分布, 参见图 5、图 6。

图 5 是 I 类相位匹配的情况, 显然整个空间中  $d_{\text{eff}}$  最大的方向位于第六卦限内, 为  $(137.7^\circ, 130^\circ)$ ,  $d_{\text{eff}}$  值达到  $3.60 \text{ pm/V}$ 。就主平面内的相位匹配方向而言,  $(146.4^\circ, 90^\circ)$  具有最大的  $d_{\text{eff}}$  值, 为  $3.16 \text{ pm/V}$ 。值得注意的是,  $\phi = 90^\circ$  平面内与  $(146.4^\circ, 90^\circ)$  对称的另一相位匹配角  $(33.6^\circ, 90^\circ)$  具有很小的  $d_{\text{eff}}$  值, 仅为  $0.31 \text{ pm/V}$ 。此外, 由图 5 可

知虽然第一卦限与第六卦限的相位匹配角在晶体的折射率主轴坐标系中是完全对称的, 但是其  $d_{\text{eff}}$  值却表现出明显差异, 第六卦限的  $d_{\text{eff}}$  值远远大于第一卦限, 这主要是由  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的低对称性造成的, 硼酸氧钙钇 [ $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ , YCOB]、硼酸氧钙钆 [ $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ , GdCOB] 晶体也存在类似情况<sup>[6,7]</sup>。为了有效区分这些相互对称但  $d_{\text{eff}}$  值不同的相位匹配方向, 晶体加工过程中需要选取 3 个基准面, 与磷酸钛氧钾、磷酸二氢钾等对称性较高的晶体相比更加复杂, 具体方法参见文献<sup>[8]</sup>。

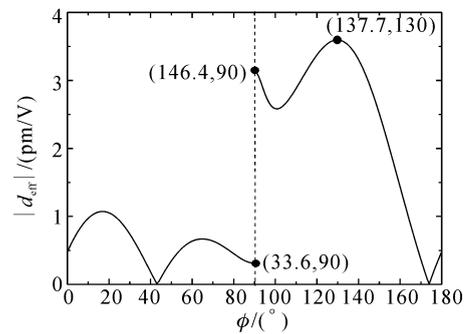


Fig. 5 Spatial distribution of  $d_{\text{eff}}$  for the third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal (Type-I)

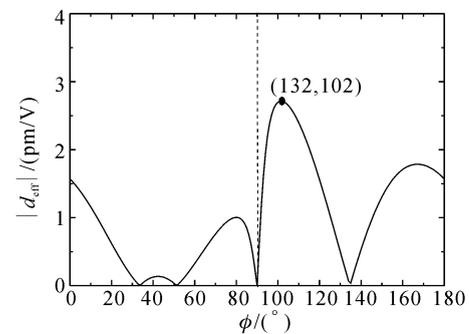


Fig. 6 Spatial distribution of  $d_{\text{eff}}$  for the third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal (Type-II: 1064 nm fast wave+532 nm slow wave)

图 6 是 II 类相位匹配的情况, 此时整个空间中  $d_{\text{eff}}$  最大的方向仍位于第六卦限内, 为  $(132^\circ, 102^\circ)$ ,  $d_{\text{eff}}$  值为  $2.71 \text{ pm/V}$ 。  $\phi = 90^\circ$  的主平面内  $d_{\text{eff}} = 0$ 。  $\phi = 0^\circ$  主平面内相位匹配角为  $(71.6^\circ, 0^\circ)$ ,  $\phi = 180^\circ$  主平面内相位匹配角为  $(108.4^\circ, 180^\circ)$ , 两个方向的  $d_{\text{eff}}$  值均为  $1.57 \text{ pm/V}$ 。

综上所述,  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体对 1064 nm 的最佳三倍频方向为  $(137.7^\circ, 130^\circ)$ , 其  $d_{\text{eff}}$  值达到  $3.60 \text{ pm/V}$ , 属 I 类相位匹配。

## 6 容限角

根据  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的折射率色散方程, 计算了该晶体两类 1064 nm 三倍频的容限角, 如图 7、图 8 所示。其中图 7 对应 I 类, 图 8 对应 II 类, 计算中晶体长度均取 5 mm。图 7 中,  $\theta$  方向的容限角变化不大, 约为  $0.02^\circ$ , 考虑晶体长度后可得与之相应的角度容限带宽的一半为  $0.175 \text{ mrad} \cdot \text{cm}$ ;  $\phi$  方向的容限角变化比较明显, 最小的容限角  $0.035^\circ$  出现在  $\phi=39^\circ$  附近, 当  $\phi$  接近  $0^\circ$  和  $90^\circ$  时, 容限角都将增大,  $\phi=90^\circ$  时容限角最大, 为  $1.71^\circ$ 。图 8 中两方向容限角的分布规律与图 7 相似,  $\theta$  方向的容限角同样约为  $0.02^\circ$ ;  $\phi$  方向容限角的最小值  $0.05^\circ$  出现在  $\phi=44^\circ$  附近,  $\phi=90^\circ$  时容限角有最大值  $1.83^\circ$ 。

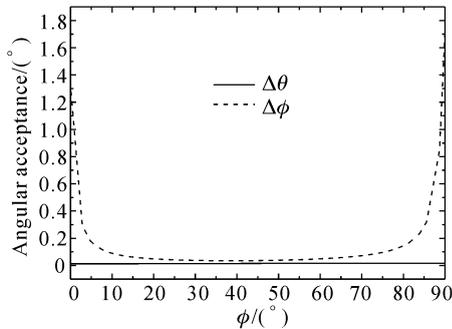


Fig. 7 Acceptance angle on type-I phase-matching direction for the third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal

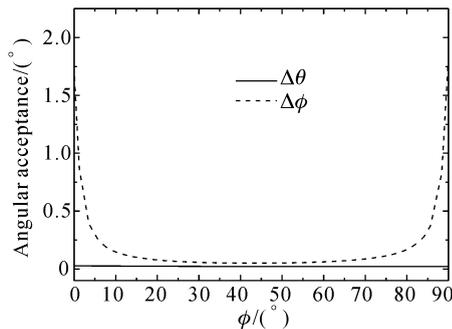


Fig. 8 Acceptance angle on type-II phase-matching direction for the third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal (1064 nm fast wave+532 nm slow wave)

我们实测了  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体 I 类三倍频的容限角。所用激光光源为美国 Continuum 公司生产的 PY61 型 Nd:YAG 锁模激光器, 输出波长 1064 nm, 脉宽 35 ps, 脉冲频率 10 Hz。倍频光由磷酸钛氧钾晶体产生。 $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的切向为  $(146.4^\circ, 90^\circ)$ , 厚度为 3.5 mm。该晶体  $\theta$  方向外部容限角的测量值为  $4'$ , 相应内部容限角为  $0.036^\circ$ , 考虑晶体长度后相应角度容

限带宽的一半为  $0.22 \text{ mrad} \cdot \text{cm}$ , 这一数值与上文中  $0.175 \text{ mrad} \cdot \text{cm}$  的计算值基本吻合。

$\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体容限角较小的性质反映出该晶体的双折射率差较大, 相位匹配波长随角度的变化灵敏, 预示着该晶体有可能应用于光参变振荡等过程中。

## 7 走离角

参与 1064 nm 三倍频作用的谐波共有三个, 其走离角具有不同的空间分布, 如图 9、图 10 所示。

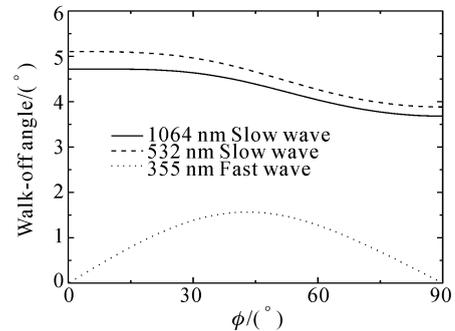


Fig. 9 Spatial distribution of walk-off angle for type-I third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal

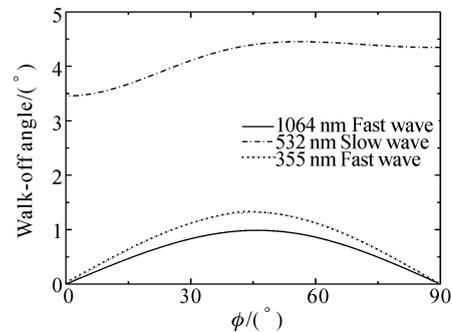


Fig. 10 Spatial distribution of walk-off angle for type-II third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal (1064 nm fast wave+532 nm slow wave)

图 9 为 I 类相位匹配的情况, 图 10 对应 II 类。由两图可知,  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的走离角普遍比较大, 特别是基频中的慢光, 一般都在  $3^\circ$  以上。这种情况主要是由  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的双折射率差较大引起的。对于 I 类相位匹配, 最大走离角为  $5.11^\circ$ , 出现在  $(56.3^\circ, 0^\circ)$ , 对应 532 nm 的慢光。对于 II 类相位匹配, 最大走离角为  $4.45^\circ$ , 出现在  $(54^\circ, 56^\circ)$ , 同样对应 532 nm 的慢光。如前文所述, 1064 nm 的最佳三倍频方向位于 I 类相位匹配的  $(137.7^\circ, 130^\circ)$ , 该方向三束光的走离角与图 9 中  $(42.3^\circ, 50^\circ)$  相同, 分别为

4.27°(1064 nm)、4.52°(532 nm)、1.51°(355 nm)。图 9 中  $\phi = 90^\circ$  时三束光的走离角分别为 3.68°(1064 nm)、3.88°(532 nm)、0°(355 nm), 对应的相位匹配方向为(33.6°, 90°)或(146.4°, 90°)。

## 8 1064 nm 三倍频实验

加工了两块  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体样品, 切向分别为(146.4°, 90°)、(33.6°, 90°), 长度均为 3.5 mm, 在皮秒激光器下进行三倍频实验, 装置如图 11 所示。所用光源为美国 Continuum 公司生产的 PY61 型 Nd:YAG 锁模激光器, 输出波长 1064 nm, 脉宽 35 ps, 脉冲频率 10 Hz。一块(90°, 23.6°)切割的磷酸钛氧钾晶体用作 II 类倍频器件, 长度为 5 mm。激光光源与磷酸钛氧钾之间放置直径  $\phi = 2.5$  mm 的光阑, 用于提高入射基频的光束质量。 $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体与功率计之间放置滤色片(对 355 nm 的透过率为 73%, 对 1064 nm 和 532 nm 的透过率均小于 1%), 用于滤掉剩余的基频波与倍频波。在此我们将三倍频转换效率定义为  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的出射三倍频功率比上  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的入射功率(包括 1.064  $\mu\text{m}$  和 0.532  $\mu\text{m}$ )。(146.4°, 90°)  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的实验结果如图 12 所示: 当入射功率密度为 0.5  $\text{GW}/\text{cm}^2$  时, 三倍频转换效率达到最大值 39.5%; 当入射功率密度为 3.96  $\text{GW}/\text{cm}^2$  时, 三倍频转换效率仍能达到 29.5%。(33.6°, 90°)  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体的三倍频转换效率非常低, 在任何入射功率密度下均

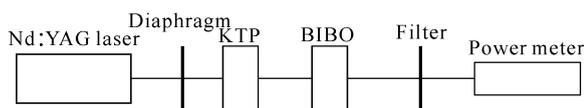


Fig. 11 Experimental set-up for third-harmonic-generation of 1064 nm JP

Table 3 Property comparison of BIBO and several typical nonlinear optical (NLO) crystals

Crystal	Transmission range /nm	Chemical stabilization	NLO properties for the sum-frequency mixing of 1064 nm and 532 nm				
			PM type	PM angle ( $\theta, \phi$ ) / (°)	$d_{\text{eff}}$ / (pm/V)	Angular acceptance / (°)	Walk-off angle / (°)
$\text{BiB}_3\text{O}_6$	270~2600	Stable	I	(146.4, 90)	3.16	0.02	3.68
$\text{KTiOPO}_4$	350~4500	Stable	—	—	—	—	—
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	189~3500	Hygroscopy	I	(31, 30)	2.05	0.015	4.132
$\text{LiB}_3\text{O}_5$	155~3200	Hygroscopy	II(oco)	(42, 90)	0.5	0.18	0.533

## 参 考 文 献

- 1 Levin E M, McDaniel C L. The system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45**(8):355~360
- 2 Becker P, Liebertz J, Bohaty L. Top-seeded growth of

小于 5%, 实验结果与前文计算相符, 即该方向  $d_{\text{eff}}$  确实很小。

由于  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  的容限角小于磷酸钛氧钾, 所以当用  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  代替图 11 中的磷酸钛氧钾作为倍频器时, 即使采用 Craxton<sup>[9]</sup> 所研究的“偏振分流”设计(“polarization-bypass” scheme)方法, 所得效率仍较使用磷酸钛氧钾的情况有所下降: 在 0.6  $\text{GW}/\text{cm}^2$  的入射功率密度下, (146.4°, 90°)  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体三倍频转换效率达到最大值 30.2%。实验中用于倍频的  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体沿最佳倍频方向(169°, 90°)切割, 长度 4.8 mm。

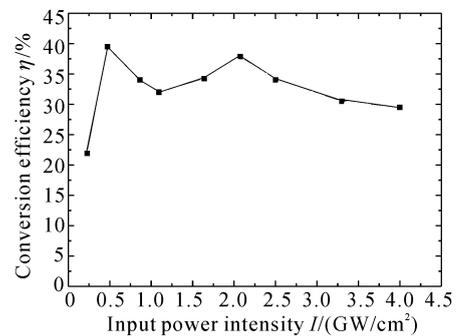


Fig. 12 Relationship between conversion efficiency for third-harmonic-generation of 1064 nm in BIBO crystal and input power density

**总结** 本文较为系统地研究了低对称性非线性光学晶体  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  的 1064 nm 三倍频性质, 包括相位匹配角、 $d_{\text{eff}}$  的空间分布、容限角、走离角、三倍频转换实验等。主要结果列于表 3, 通过与其它几种典型晶体的比较可知:  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体具有透过范围适中、物化性能稳定、 $d_{\text{eff}}$  大、容限角小、走离角大等特点, 加上我们的实验已经证明该晶体具有与磷酸钛氧钾相近的光损伤阈值, 因此用  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  晶体有望制作出新型、高效的光学频率变换器件、光学参变器件。

bismuth triborate,  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . *J. Crystal Growth*, 1999, **203**(1~2):149~155

- 3 Hellwig H, Liebertz J, Bohaty L. Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate  $\text{BiB}_3\text{O}_6$

- (BIBO). *Solid State Commun.*, 1999, **109**(4):249~251
- 4 Wang Zhengping, Teng Bing, Fu Kun *et al.*. Efficient second harmonic generation of pulsed laser radiation in  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (BIBO) crystal with different phase matching directions. *Opt. Commun.*, 2002, **202**(1~3):217~220
- 5 Hellwig H, Liebertz J, Bohaty L. Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(1):240~244
- 6 Wang Z, Fu K, Su X *et al.*. The optimum configuration for the third-harmonic generation of 1.064  $\mu\text{m}$  in a YCOB crystal. *Appl. Phys. (B)*, 2001, **72**(7):839~842
- 7 Wang Zhengping, Liu Junhai, Song Renbo *et al.*. Anisotropy of nonlinear-optical property of RCOB (R = Gd, Y) crystal. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, **18**(3):385~387
- 8 Wang Zhenping, Teng Bing, Xu Xinguang *et al.*. Determination of spatial direction of  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (BIBO) crystal. *J. Function Materials* (功能材料), 2001, **10**(special issue): 1920~1921 (in Chinese)
- 9 Craxton R S. High efficiency frequency tripling schemes for high power Nd: Glass lasers. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1981, **QE-17**(9):1771~1782
- 10 Dmitriev, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Second revised and updated edition, Berlin: Springer, 1997

### Third Harmonic Generation Property of 1064 nm in Nonlinear Optical Crystal $\text{BiB}_3\text{O}_6$ of Low Symmetry

Wang Zhengping Du Chenlin Teng Bing Xu Xinguang Xu Guibao  
Fu Kun Wang Jiyang Shao Zongshu

(State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan 250100)

(Received 2 september 2002; revised 28 October 2002)

**Abstract:** By high-temperature solution method, BIBO crystal with high optical quality is grown out successfully. The size reached 24 mm  $\times$  19 mm  $\times$  35 mm, and the weight is 48 g. For BIBO crystal the orientation, as well as the refractive index on the main optical axis, is measured. The third harmonic generation (THG) property of 1064 nm in BIBO crystal, including phase-matching (PM) angle, effective nonlinear optical coefficient ( $d_{\text{eff}}$ ), angler acceptance, and walk-off angle is discussed. The results show that the optimum configuration for the THG of 1064 nm in BIBO crystal is at the Type-I PM direction ( $137.7^\circ, 130^\circ$ ), which has a  $d_{\text{eff}}$  of 3.60 pm/V. Among PM directions located in principal planes, ( $146.4^\circ, 90^\circ$ ) has the largest  $d_{\text{eff}}$  value, i. e. 3.16 pm/V. In extra-cavity THG experiments of 1064 nm, the conversion efficiency of ( $146.4^\circ, 90^\circ$ ) BIBO crystal reached 39.5 %, and the half-width of its angular acceptance is measured to be 0.22 mrad  $\cdot$  cm, which is in good consistent with the calculated value, 0.175 mrad  $\cdot$  cm. For ( $33.6^\circ, 90^\circ$ ) BIBO crystal, because the  $d_{\text{eff}}$  is very small (0.31 pm/V), its THG conversion efficiency is lower than 5%.

**Key words:** nonlinear optics; blue and violet laser sources; BIBO crystal; third harmonic generation of 1064 nm; conversion efficiency