

文章编号: 0253-2239(2003)07-0796-4

准相位匹配周期极化钼酸钆制备及倍频效应*

袁清习¹ 任铁未² 徐 军¹ 潘守夔^{1*} 朱永元² 祝世宁²

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(² 南京大学固体微结构物理国家实验室, 南京 210008)

摘要: 根据准相位匹配原理,对钼酸钆晶体用于准相位匹配倍频过程的周期性畴结构进行了设计,当入射基频光为 $1.064 \mu\text{m}$ 时,所需的钼酸钆晶体畴结构周期为 $5.54 \mu\text{m}$ 。利用外电场极化,当外电场为 2.5 kV/mm 时,钼酸钆晶体的畴结构反转时间 $t_c = 500 \sim 600 \mu\text{s}$ 。当外电场脉冲幅值为 2.5 kV/mm 、脉冲延续时间 $t = 0.6 \sim 0.8 t_c$ 时,在钼酸钆晶体中制备得到了周期畴结构。当 Nd:YAG 纳秒激光器输出准连续功率为 $7 \sim 10 \text{ mW}$ 的 $1.064 \mu\text{m}$ 激光通过具有周期畴结构的样品时,获得了 $0.532 \mu\text{m}$ 的倍频光输出。

关键词: 非线性光学; 准相位匹配; 钼酸钆晶体; 倍频

中图分类号: O734 文献标识码: A

1 引 言

自 1962 年 Armstrong^[1] 提出准相位匹配理论以来,制备用于准相位匹配(QPM)的材料受到了广泛的关注。准相位匹配技术与传统的双折射相位匹配(BPM)相比具有许多优点:如晶体无需沿特殊方向切割、相位匹配周期可以人为自由设计、并且可以利用非线性系数中较大的对角元素从而获得较高的频率转换效率等。准相位匹配是通过对材料内部微结构进行调制来实现的,其微结构的调制可以通过铁电畴、铁弹畴的调制,组分或异质结构的调制,相结构或结晶学取向的调制,也可以通过声光、电光和光折变等物理效应来实现调制。

20 世纪 80 年代后期,具有铁电畴结构的铁电晶体在激光频率转换方面的研究得到了快速发展,这方面的研究发展了多种制备周期铁电畴结构的技术,其中以外电场极化法最为实用。利用外电场极化技术,人们先后在块状和波导 LN(LiNbO₃)^[2]、LT(LiTaO₃)^[3] 和 KTP(KTiOPO₃)^[4] 中实现了高效准相位匹配倍频、和频等非线性过程。

在铁电材料中,钼酸钆晶体具有低的矫顽场($\sim 5000 \text{ V/cm}$),这使得该材料,可以利用外电场极化技术制备用于准相位匹配的周期性畴结构材料。钼酸钆[Gd₂(MoO₄)₃]晶体熔点为 $1160 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右、居

里温度为 $159 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在居里温度以下钼酸钆为 β' 相(室温相)属正交晶系(C_{2v} -mm²),居里温度以上至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 为 α 相属单斜晶系, $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上为 β 相属四方晶系[D_{2d}-42m]^[5]。根据室温相钼酸钆晶体可以实现飞秒激光的倍频输出的特点^[6],有可能利用该晶体实现对飞秒激光的准相位匹配倍频输出。本文报道了对室温相钼酸钆晶体用于准相位匹配倍频过程的周期性畴结构的设计、制备过程以及对 $1.06 \mu\text{m}$ 激光实现倍频的初步结果。

2 周期性畴结构设计

在倍频过程中,由于折射率色散,晶体中的基频光波与倍频光波的速度不相等。在正常色散范围内,频率增高折射率变大,故晶体中的二次谐波总跟不上二次极化波的传播,结果导致二次谐波强度交替升高和减弱。倍频光波和基频光波传播中相位差为 π 的距离称为相干长度 $l_c = \lambda_o/4(n_{2\omega} - n_o)$ 。利用外电场极化技术使铁电晶体中自发极化 \mathbf{P}_s 周期反转,可以改变非线性系数的方向,从而使二次谐波的强度增强。准相位匹配技术中,在光波传播方向上每一相干长度就改变一次自发极化 \mathbf{P}_s 方向(因此非线性系数也改变),可使二次谐波强度增长最快,这种情况称之为“一阶准相位匹配”。在光传播方向上每三个极化长度距离改变一次自发极化 \mathbf{P}_s 方向称之为“三阶准相位匹配”。当不同的畴宽度混合时,偶数阶准相位匹配也可实现。例如二阶准相位匹配可以通过宽度为 l_c 和 $3l_c$ 的畴的交替来实现。通常, m 阶准相

* 国家自然科学基金(69878030)资助课题。

** E-mail: skpan@mial.shnc.ac.cn

收稿日期:2002-06-13; 收到修改稿日期:2002-07-11

位匹配需要周期为 $2ml_c$ 的周期调制 (m 为整数)。

倍频过程中倍频光与基频光的相位失配系数为

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} - m \frac{2\pi}{\Lambda_m}$$

$$m = 1, 3, 5, \dots$$

式中 m 为准相位匹配的阶数, $k_{2\omega}, k_{\omega}$ 分别为倍频光和基频光在真空中的波速, 所以

$$\mathbf{K} = \frac{n_{\omega}\mathbf{k}}{c} = \frac{n_{2\omega}\mathbf{k}}{c} = \frac{2\pi n_{\omega}\mathbf{k}}{\lambda}$$

$$k_{\omega} = \frac{2\pi n_{\omega}}{\lambda_{\omega}}, \quad k_{2\omega} = \frac{2\pi n_{2\omega}}{\lambda_{2\omega}}$$

n_{ω} 为基频光的折射率, $n_{2\omega}$ 为倍频光的折射率, \mathbf{k} 为光的单位波矢量, λ_{ω} 为基频光在真空中的波长, $\lambda_{2\omega}$ 为倍频光在真空中的波长, $\lambda_{\omega} = 2\lambda_{2\omega}$, Λ 是用来调制二次非线性系数的光栅周期。采用 m 阶倒格式进行

相位匹配所需超晶格周期 $\Lambda_m = m\Lambda_1$, 但有效非线性系数只有原来的 $1/m$ 。实验采用一阶倒格式进行计算。当满足相位匹配条件时, $\Delta K = 0$, 非线性光学倍频晶体的频率转换效率才有可能达到最大。此时光栅周期

$$\Lambda_1 = \frac{2\pi}{k_{2\omega} - k_{\omega}} = 2 \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} = 2l_c.$$

钼酸钡晶体空间群为 $mm2$, 其二阶非线性系数矩阵为

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

则钼酸钡晶体各轴的二阶电极化强度为

$$\begin{bmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_zE_x \\ 2E_xE_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2d_{15}E_yE_x \\ 2d_{24}E_yE_z \\ d_{31}E_x^2 + d_{32}E_y^2 + d_{33}E_z^2 \end{bmatrix}$$

钼酸钡晶体的非线性系数为^[7]

$$d_{31} = -2.49 \times 10^{-12} \text{ m/V},$$

$$d_{32} = 2.42 \times 10^{-12} \text{ m/V},$$

$$d_{33} = -0.044 \times 10^{-12} \text{ m/V}.$$

对钼酸钡晶体而言, 因为 d_{33} 较小, 而 d_{32} 和 d_{31} 相近。根据准相位匹配可以利用晶体最大非线性系数的优点, 依据上式, 如果选用 d_{31} 进行设计, 入射基频光应从 b 方向通入而其振动方向应平行于晶体 a 方向; 如果选用 d_{32} 进行设计, 入射基频光应从 a 方向通入而其振动方向应平行于晶体 b 方向。本文选用 d_{31} 进行设计和实验, 入射基频光通光方向如图 1。此时, 相干长度

$$l_c = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} = \frac{\lambda}{4(n_{2z} - n_{1x})}.$$

根据钼酸钡晶体的折射率色散公式^[8]

$$n_x^2 = 1 + \frac{2.24654\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0226803},$$

$$n_y^2 = 1 + \frac{2.2450\lambda^2}{\lambda^2 - 0.022693},$$

$$n_z^2 = 1 + \frac{2.41957\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0245458},$$

λ 的单位为 μm , 对 $1.064 \mu\text{m}$ 的入射基频光, 计算可

得 $l_c = 2.77 \mu\text{m}$, $\Lambda_1 = 5.54 \mu\text{m}$ 。

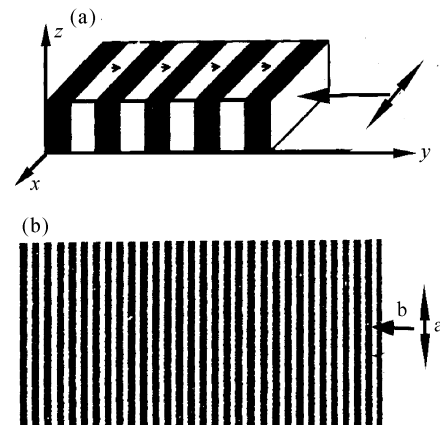


Fig. 1 Propagation direction and polarization direction of the fundamental wave

3 实 验

实验所用晶体为用提拉法生长^[9]的钼酸钡晶体。晶体经定向、切割、抛光等过程制得 0.5 mm 的 c 面薄片。在加工过程中, b 端面也同时抛光。在 $+c$ 面甩上一层光刻胶, 用根据设计结果制作的模板 (周期为 $5.54 \mu\text{m}$) 曝光。经显影后得到周期性条

纹。用真空溅射仪在 $\pm c$ 面都镀上一层厚约 $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 的铝膜。这样,与样品 $+c$ 面直接接触的铝膜就形成了周期性电极($+c$ 面其他部分的铝膜在光刻胶上因而和晶体绝缘),样品 $-c$ 面形成了一个大的面电极。制备好周期电极的样品放在高压极化装置上进行极化。所用极化装置示意图见图2。利用计算机和任意波发生器(AFG310)可以任意设置外加电场的函数形式。信号发生器发出的信号经高压放大器(20/20C)放大后输出到样品上。其电压电流信号同时被示波器(TDS210)显示。极化后的样品用NaOH溶液除去铝电极后放在偏光显微镜下观察内部畴结构的情况。

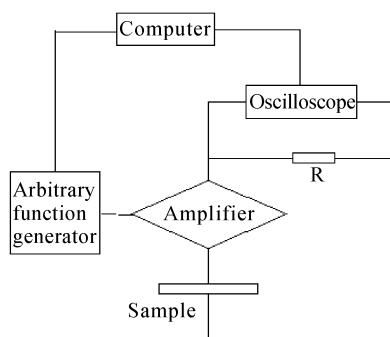


Fig. 2 Schematic diagram of the polarizing experimental setup

对极化后的样品进行了倍频实验,倍频实验装置示意图如图3。利用Nd:YAG(ND6000)激光器输出的波长为 $1.064\ \mu\text{m}$ 的纳秒激光器为基频光,将极化后的晶体样品置入一专门设计可加热的样品盒,按图所示装置(南京大学固体微结构物理实验室)进行倍频实验。经严格调整光路,确保 $1.064\ \mu\text{m}$ 基频光沿晶体 a 轴方向入射到样品中,入射光的电矢量沿 b 轴方向振动。输出光经光谱仪(spectrapro750)接收后由计算机输出。

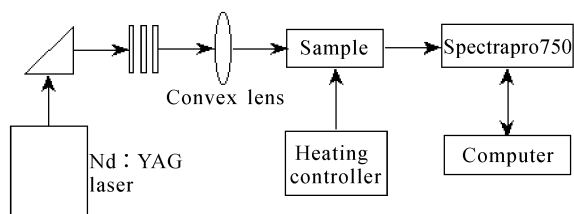


Fig. 3 SHG experimental setup for periodically poled $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal

4 结果与分析

利用图2所示装置对样品进行极化时,选用了方波电压波形。所施加外电压从小到大逐步增加,

直到示波器电流显示项有极化电流信号为止。样品中有极化电流产生后,若再次施加同样的脉冲电压而样品中无极化电流,则表明样品已完全极化。将电源的正、负极互换后施加同样的脉冲电压可将畴结构反转。图4是当外加脉冲电场为 $2.5\ \text{kV}/\text{mm}$ 、脉冲延续时间为几个毫秒时的电压、电流曲线,图中电流的延续时间 t_c 为电畴反转的时间,也称为开关时间。当外加电场为 $2.5\ \text{kV}/\text{mm}$ 时,反转时间为 $500\sim 600\ \mu\text{s}$ 。因为电畴在反转的过程中会有侧向的生长,过宽的脉冲延续时间将会引起电畴的侧向生长以致达不到所设计的畴距间隔。所以为了减少侧向生长的影响,必须选择合适的脉冲延续时间。图5是当外加电场为 $2.5\ \text{kV}/\text{mm}$ 、脉冲延续时间 $t=0.6\sim 0.8t_c$ 时极化后所得到的周期性畴结构的显微镜照片,其畴的反转周期为 $5.54\ \mu\text{m}$ 。

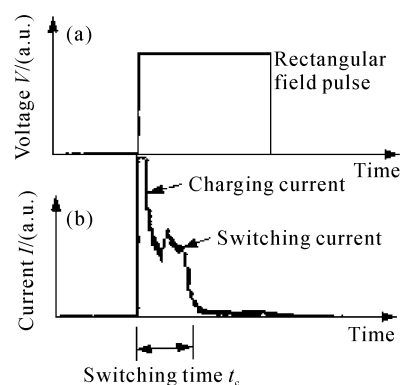


Fig. 4 Switching current of β -GMO sample under an electric field of $2.5\ \text{kV}/\text{mm}$

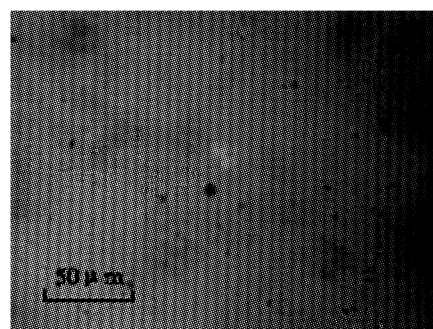


Fig. 5 Photograph of periodic domain structure, taken from $+c$ surface of the sample under polarization microscope

利用图3装置对极化后的样品进行倍频实验。当激光器输出的基频光的准连续功率为 $7\sim 10\ \text{mW}$ 入射到经极化的样品后,光谱仪均能接收到波长为 $0.532\ \mu\text{m}$ 的绿光信号,对没经极化的样品则接收不到 $0.532\ \mu\text{m}$ 的绿光信号。这表明 $0.532\ \mu\text{m}$ 的绿光信号确实是由准相位匹配产生的。图6为输入的基频光和输出的倍频光。

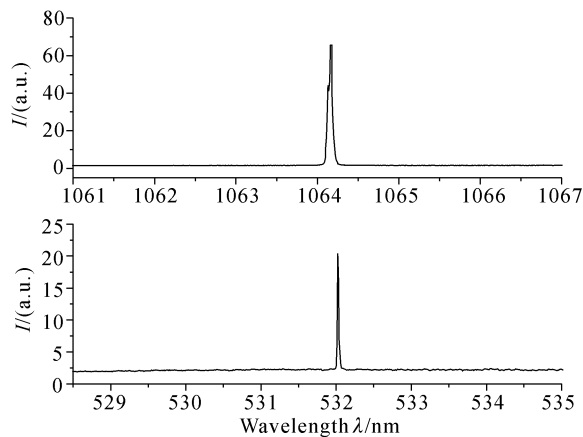


Fig. 6 The fundamental wave and second harmonic, received by a spectrometer

结论 用准相位匹配原理,对铁电晶体钼酸钆用于倍频过程的周期性畴结构进行了设计。用外电场极化技术,在钼酸钆晶体中制备出了周期为 $5.54 \mu\text{m}$ 的周期性畴结构。利用这个具有周期性畴结构的钼酸钆一阶准相位匹配样品,实现了波长为 $0.532 \mu\text{m}$ 的准相位匹配倍频光输出。

参 考 文 献

1 Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J *et al.*. Interactions

between light waves in nonlinear dielectric. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(6):1918~1939

2 Lu Yalin, Mao Lun, Ming Naiben. Green and violet light generation in LiNbO_3 optical superlattice through quasi phase matching. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(23):3092~3094

3 Zhu Shining, Zhu Yongyuan, Ming Naiben *et al.*. Second-harmonic generation of blue light in bulk periodically poled LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(3):320~23

4 Bierlein J D, Laubacher D B, Brown J B. Balanced phase matching in segmented KTiOPO_4 waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(18):1725~1727

5 Megumi K, Yumoto H, Ashida S *et al.*. Phase equilibrium diagram for the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$. *Mater. Res. Bull.*, 1974, **9**(4):391~400

6 Nishioka H, Odajima W, Kaminskii A A *et al.*. Femtosecond continuously tunable second harmonic generation over the entire-visible range in orthorhombic acentric $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(11):1366~1368

7 Weber M J. *Handbook of Laser Science and Technology*, Vol. III, part1, CRC Press, Boca Raton, FL, 1987. 69

8 Weber M J. *Handbook of Laser Science and Technology*, Vol. V, part3, CRC Press, Boca Raton, FL, 1987. 307

9 Yuan Qingxi, Zhao Chunhua, Pan Shoukui *et al.*. Crystal growth of $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ and in situ observation of its domain structure by the microscope and the synchrotron X-ray topography. *J. Cryst. Growth*, 2001, **233**(4):717~722

Preparation of Periodically Poled Gadolinium Molybdate Crystal for Quasi-Phase-Matching and Its Second Harmonic Generation

Yuan Qingxi¹ Ren Tiewei² Xu Jun¹ Pan Shoukui¹ Zhu Yongyuan² Zhu Shining²

¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

² Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210008

(Received 13 June 2002; revised 11 July 2002)

Abstract: According to the theory of quasi-phase-matching (QPM), the periodical domain structure in gadolinium molybdate crystal for QPM second harmonic generation is designed. The designed domain period is $5.54 \mu\text{m}$ if the fundamental wavelength is $1.064 \mu\text{m}$. The periodical domain structure is fabricated via poling the crystal with applied external pulse field. The switching time t_c of the crystal is $500\sim 600 \mu\text{s}$ when the external field is 2.5 kV/mm . The periodical domain structure has been obtained under the conditions that the voltage is 2.5 kV/mm and the duration of the applied pulse is $0.6\sim 0.8t_c$. Using the periodically poled sample, harmonic wave of $0.532 \mu\text{m}$ has been achieved when the power of the fundamental Nd:YAG laser is $7\sim 10 \text{ W}$.

Key words: nonlinear optics; quasi-phase-matching; gadolinium molybdate crystal; second harmonic generation