

# 二阶非线性光学测试仪

李丙轩<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院福建物质结构研究所 350102; 2 中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室) 350108 )

**摘要:** 非线性光学晶体, 是激光频率变换的核心材料, 在民用和国防中具有重要的科学意义。聚焦我国在非线性光学材料、铁电材料等重要战略性材料的研发需求, 发明新型二阶非线性光学测试系统及铁电材料相变结构测试系统, 研发了系列单元技术, 形成 10 种稳定型号的设备, 为国家重大需求的深紫外-中远红外非线性光学晶体的研发提供了重要的测试保障, 支撑了多种重要非线性光学材料的发现, 成为国内分子铁电材料的必备研究工具。

**关键词:** 二阶非线性光学; 晶体; 相变; 非线性光学晶体

## Second Order Nonlinear Optical Instrument

Li Bingxuan<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350102, China;

<sup>2</sup> Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** Nonlinear optical crystal is the core material of laser frequency conversion, and has important scientific significance in civil and national defense. Focusing on the research and development needs of important strategic materials such as nonlinear optical materials and ferroelectric materials in my country, invented a new second-order nonlinear optical test system and a phase change structure test system for ferroelectric materials, developed a series of unit technologies, and formed 11 stable models. The equipment provided by the company provides an important test guarantee for the research and development of deep-ultraviolet-mid-far-infrared nonlinear optical crystals, which is a major national demand, supports the discovery of various important nonlinear optical materials, and has become an essential research tool for domestic molecular ferroelectric materials..

**Keywords:** Second Order Nonlinear Optical; Crystal; Phase Change; Nonlinear Optical Crystal

## 引言

1961年 Franken 和他的合作者发现石英晶体的倍频效应<sup>[1]</sup>以来,二阶非线性光学取得了飞速的发展。二阶非线性光学晶体,是激光频率变换的核心材料,在民用和国防中具有重要的科学意义,国内外研究学者致力于高品质二阶非线性光学材料的研发,涌现出一大批优良的二阶非线性光学晶体,如三硼酸锂晶体(LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, LBO)、β相偏硼酸钡晶体(β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BBO)、磷酸二氢钾晶体(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KDP)、磷酸氧钛钾晶体(KTiOPO<sub>4</sub>, KTP)、磷锆铟晶体(ZnGeP<sub>2</sub>, ZPG)、氟代硼铍酸钾晶体(KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F, KBBF)等。

探索新的二阶非线性光学晶体材料,必须判定晶体是否有二阶非线性光学性能、是否可以相位匹配以及二阶非线性光学系数大小等。二阶非线性光学系数表征了晶体的二阶非线性光学能力,国内外对于测量单晶的二阶非线性光学系数的方法主要相位匹配二次谐波法<sup>[2]</sup>(Second Harmonic Generation,简称 SHG)以及 Maker 条纹法<sup>[3]</sup>。新晶体探索阶段,多以小尺寸晶粒存在,国内外多以粉末晶体的倍频效应作为测试方法。1968年, Kurtz 等人证明通过测试粉末晶体的倍频效应可以表征其二阶非线性光学能力<sup>[4]</sup>;国内方面多家单位也开展了粉末倍频测试的研究,1987年12月山东大学晶体材料所蒋民华等人采用声光调制的1W YAG 激光器测试粉末倍频信号<sup>[5]</sup>;2009年刘桂香等人提出采用光纤探测器探测粉末样品的倍频光和基频光,提高了测量精度<sup>[6]</sup>。2014年作者所在团队提出采用1064 nm 与1950 nm 的双波长激光器,将测试拓展到红外波段<sup>[7]</sup>。2021年作者所在团队提出紫外二阶非线性光学测试方案<sup>[8]</sup>。

随着国内研究二阶非线性光学材料的团队数量与日俱增,铁电体相变结构探测需求<sup>[9]</sup>,国内对二阶非线性光学测试仪的需求日益增加,而该仪器国内外均无商业化的产品供应,因此亟需开发二阶非线性光学测试仪器。基于作者所在团队在该领域深厚的研究基础,本团队开发了商业化的二阶非线性光学测试仪器,为我国继续保持二阶非线性光学晶体研究领域的领先地位提供技术支撑。

## 1 原理

根据 Kurtz 晶体粉末的二次谐波理论,一束频率为 $\omega$ 的激光入射到倍频晶体粉末,在理想情况下,相位匹配的倍频晶体粉末的二次谐波强度为:

$$I_{\text{ext}}^{2\omega} = \frac{32\pi}{c} \left[ \frac{64\pi I_{\text{ext}}^{\omega}}{\lambda(n_{\omega}+1)^2(n_{2\omega}+1)} \right]^2 \times (d_{PM}^{2\omega})^2 \left( \frac{\pi^2}{4} L\Gamma_{PM} \right), \quad (1)$$

其中,  $\Gamma_{PM} = \pi \sin \theta_m / \beta$  而且  $r \gg \Gamma_{PM} / \sin \theta_m$   $\theta_m$  为相位匹配方向与光轴的夹角,  $d_{PM}^{2\omega}$  是相位匹配的有效非线性系数,  $c$  为光速,  $\lambda$  为基波波长,  $n^\omega$  与  $n^{2\omega}$  分别为基频光与倍频光的折射率,  $L$  为样品厚度,  $l_c$  为相干长度,  $r$  为粉末颗粒尺寸。

非相位匹配的倍频晶体粉末的二次谐波强度可以表示为:

$$I_{PM}^{2\omega} \cong \frac{32\pi}{c} \left[ \frac{64\pi I^\omega}{\lambda(n^\omega + 1)^2(n^{2\omega} + 1)} \right]^2 \times (d^{2\omega})^2 \left[ L \frac{l_c^2}{r} \sin^2\left(\frac{1}{2}\pi \frac{r}{l_c}\right) \right] \quad (2)$$

其中  $d^{2\omega}$  为非相位匹配时候的有效非线性系数, 其余同上。当样品为无规则取向的晶体粉末时候, 根据式(2), 可知倍频强度与能否实现相位匹配有关。

其倍频信号与粉末颗粒度的关系如下: 对于相位匹配的材料,  $r < 5l_c$  倍频信号强度随着粒径增加而增加, 在  $r = 5l_c$  时候达到最大值,  $r > 5l_c$  后基本保持不变; 而对于非相位匹配材料在  $r = 1.5l_c$  之前倍频信号强度随着粒径增加而增加, 在  $r = 1.5l_c$  时候达到最大值, 当  $r > 1.5l_c$  时, 倍频信号强度随着粒子大小的增加反而减小。

## 2 装置

二阶非线性光学测试仪装置如图 1 所示, 光源部分由激光器组成, 多功能样品室具有固定待测样品以及提供外场作用, 信号分析处理组件用于分析给出测试结果。根据测试波长分类, 目前有 10 种型号, 如表格 1 所示。

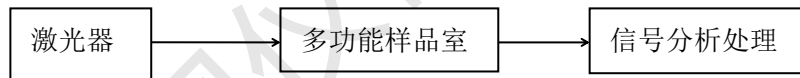


图 1. 实验装置示意图

表 1 二阶非线性光学测试仪

Tab. 1 Second Order Nonlinear Optical Instrument

型号	测试范围
Mini NOTS 532	532nm-266nm
Mini NOTS 1064	1064nm-532nm
Mini NOTS 1570	1570nm-785nm
Mini NOTS 1950	1950nm-975nm
Mini NOTS 2100	2100nm-1050nm

Mini NOTS 532+1064	532nm-266nm 以及 1064nm-532nm
Mini NOTS 1064+1570	1064nm-532nm 以及 1570nm-785nm
Mini NOTS 1064+1950	1064nm-532nm 以及 1950nm-975nm
Mini NOTS 1064+2100	1064nm-532nm 以及 2100nm-1050nm
Mini NOTS 1064VT	1064nm-532nm, 适用于相变材料

样品的制备, 通过玛瑙研钵研制成粉末, 使用几种规格的筛子把晶体粉末筛成不同颗粒度的颗粒, 其范围分别为:  $r=46-50\mu\text{m}$ ,  $r=50-75\mu\text{m}$ ,  $r=75-100\mu\text{m}$ ,  $r=100-150\mu\text{m}$ ,  $r=150-200\mu\text{m}$ ,  $r=200-300\mu\text{m}$ , 样品制备完成后置于多功能样品室内。

### 3 结果与讨论;

将 KDP 及 KTP 晶体做成样品, 采用上述测试仪, 测试结果如图 2 所示, 图中 a, b 为在 1064nm 下测得的 KDP 和 KTP 的倍频信号随着不同颗粒度的变化。这两种材料的测试结果, 随着颗粒度的增加, 测到的信号增强, 随后基本保持不变, 这符合 Kunitz 的理论, 均为相位匹配材料。

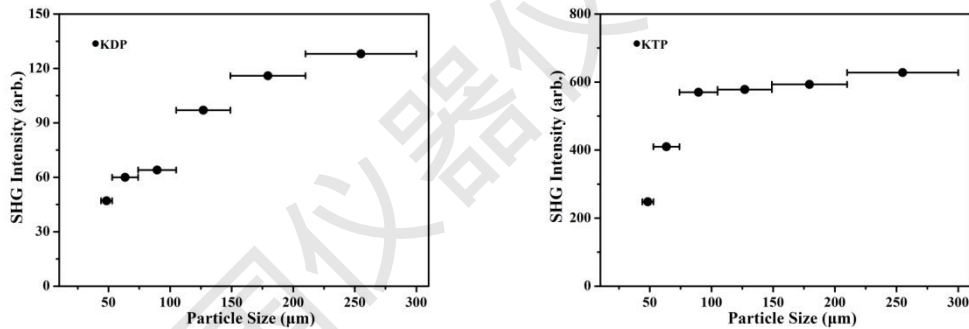


图 2. 1064nm 激光激发下标准样品的测试结果

二阶非线性光学测试仪还可以测试铁电晶体相变前后结构发生变化, 铁电晶体相变前后会有微弱的结构变化, 现有的技术很难灵敏准确的捕捉, 而在相变点位置产生显著的结构和对称性的改变, 导致非线性光学性质的改变, 采用本设备可实现铁电晶体相变前后的结构变化探测。

### 3 结论;

本团队开发的二阶非线性光学测试仪, 经常见的 KDP、KTP 等晶体测试, 证明本方法具有稳定可靠、判别精度高、操作简单等优点, 具有很大的应用潜力, 该仪器为国家重大需求的深紫外-中远红外非线性光学晶体的研发提供了重要的测试保障, 支撑了多种重要非线性光学材料的发现, 成为国内分子铁电材料的必备研究工具。

**致谢** 本文撰写过程中得到了中国科学院青年创新促进会(2022303)项目以及中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室)(项目编号:2021ZR203,2020ZZ108)的帮助,谨致谢忱!

## 数据可用性声明

支撑本研究的科学数据已在中国科学院科学数据银行(Science Data Bank) ScienceDB平台公开发布,访问地址为[https://www.doi.org/\[数据DOI编号\]](https://www.doi.org/[数据DOI编号])或[http://resolve.pid21.cn/\[数据CSTR编号\]](http://resolve.pid21.cn/[数据CSTR编号])。

## 参考文献

- [1] Franken P A, Weinreich G, Peters C W, et al. Generation of Optical Harmonics[J]. Phys. Rev. Lett.,1961,7(4): 18.
- [2] Jafari R, Jones T, and Trebino R. 100% reliable algorithm for second-harmonic-generation frequency-resolved optical gating[J]. Opt. Express,2019,27(3): 2112-2124.
- [3] Maker P D, Savage C M, Terhune R W, et al. Effects of dispersion and focusing on production of optical harmonics[J]. Phys. Rev. Lett.,1962,8(1): 21-&.
- [4] Kurtz S K, and Perry T T. A powder technique for evaluation of nonlinear optical materials[J]. Ieee J Quantum Elect.,1968,4(5): 333.
- [5]昭宗书, 邢光彩, 蒋民华,等.粉末倍频效应一种探索非线性光学晶体材料的有效方法[J]. 山东大学学报, 1987,22 (4) : 118-123.
- [6]刘桂香, 陆毅, 金香.粉末倍频系数的模拟研究[J].内蒙古师范大学学报,2009,7: 407-410.
- [7]李丙轩,魏勇,黄呈辉,等.非线性光学材料倍频效应测试系统研究[J].光谱学与光谱分析,2014,34(1):6-7.
- [8]李丙轩,许珊,廖文斌,等.紫外二阶非线性光学性能测试研究[J].人工晶体学报,2020,49(6):132-135.
- [9] Fu Dawei, Cai Hongling, Liu Yuanming, et al. Diisopropylammonium Bromide Is a High-Temperature Molecular Ferroelectric Crystal [J]. Science,2013,339(25): 425-428.

