

集成电路成品率会有帮助。又可显示不良的接触,检测电路封装是否严密,测量晶体管的结温等。其检验方法和必须注意事项如前述。

用液晶温度显示对查出异常区,对电路设

计,制作等或许有所裨益。我们的试验工作还是初步的,希能进一步提高和扩大液晶在电子器件方面应用的研究。

利用光学倍频效应判定粉末样品的非中心对称性*

顾本源 张安东 张志诚 于凤春**

(中国科学院物理研究所)

一、引言

关于晶体的对称性的研究,通常是使用X射线衍射技术。在确定晶体的结构时,判定其对称中心存在与否,是重要的问题之一。但是由于弗里德尔(Friedel)定律的存在,使得通常的X射线衍射技术不可能判定反演中心是否存在。利用X射线反常散射强度统计试验法^[1]或者使用帕特森(Patterson)分析法^[2],能够消除由于弗里德尔定律所引起的空间群的不确定性。不过这些方法很烦琐,工作量又大,而且在非中心对称的晶体混杂有高原子序数的中心对称的局域原子时,判断起来更加困难。

从对称性考虑,可以指出^[3]:具有非中心对称操作结构的晶体都有压电效应(除点群432外)。1925年,Giebe-Scheibe曾通过检测样品的压电性质来判定其非中心对称性。不过这个方法的灵敏度低,对于颗粒平均尺寸小于100微米的粉末样品不适用。当样品具有高电导率或强的吸湿性时,这个方法更失效。

我们知道,原则上可以通过检测非中心对称性的晶体的任何不等于零的三阶物理张量,来判定它们的对称性。实用上则对测试方法要求其灵敏度比较高,对样品的颗粒大小限制少,操作方便,设备简单,费用低,迅速可靠,重复性

好。

用激光照射粉末样品,检测样品所产生的光学二次谐波信号,来判定其非中心对称性,这个方法目前看来比较切实可行。库尔茨(Kurtz)和佩里(Perry)^[4]于1968年首次提出这个方法,目前已制成二次谐波分析器(Second Harmonic Analyzer简称SHA)专用设备,作为确定晶体结构的辅助工具。曾利用这类设备测量了一百多种化合物,发现使用Giebe-Scheibe方法时可信度只达到百分之五十,而用SHA可信度可达百分之九十九^[6]。

SHA可用作探索非线性光学新材料的重要工具之一。如果能在未长成大块的光学均匀性较好的样品之前,就能够初步知道晶体的某些性质,特别是有无非中心对称性,那末这将会缩短探索新材料的周期。因此SHA提供筛选优质性能晶体的一个方便的工具。此外,利用SHA可以研究晶体的结构相变。

本文首先扼要地说明粉末样品中二次谐波的产生原理。其次描述SHA的结构和操作过程。在第四节,分析各种因素和参数对SHA输出信号强弱的影响以及真伪信号的辨认。最后

* 1977年11月7日收到。

** 张志诚,于凤春二同志原是四川大学物理系的学生,他们在中国科学院物理研究所毕业实践期间参加了此项工作。

列举若干样品的测试结果。

二、粉末样品中的光学倍频效应

激光通过具有非中心对称性的媒质时，由于非线性极化效应产生倍频光波 (SHG)，称为光学倍频效应。由频率为 ω 的光波电场 $\mathbf{E}(\omega)$ 所感应而产生频率为 2ω 的极化强度 $\mathbf{P}(\omega)$ 是^[4]：

$$P_i(2\omega) = \epsilon_0 d_{ijk}(2\omega) E_j(\omega) E_k(\omega). \quad (1)$$

其中 ϵ_0 为真空的介电常数， d_{ijk} 是非线性极化率张量。对于中心对称性媒质则无此现象。

对于粉末样品，上式要对颗粒大小做统计平均。经过计算可得，粉末样品中二次谐波的功率 $I_{2\omega}$ 为^[4]：

$$I_{2\omega} = Kl_c^2 I_\omega^2 / A, \quad (2)$$

其中， l_c 为材料中基波与二次谐波作用的相干长度， A 为入射光束的横截面积， K 是与材料性质相联系的常数，它依赖于基波和二次谐波在非线性介质内的折射率，颗粒大小尺寸以及正比于非线性电极化系数 d_{ijk} 的平方平均值 $\langle d_{ijk}^2 \rangle$ 。例如 $\alpha\text{-SiO}_2$ 中 $\langle d_{ijk}^2 \rangle \sim 10^{-9}$ 瓦⁻¹。对于给定的样品，如果的确是倍频效应，那末发射二次谐波的功率应该正比于入射基波的功率的平方。我们将使用这个关系来辨认真伪信号。

三、二次谐波分析器的结构^[5]和使用

我们所采用的 SHA 的结构如图 1 所示，可分成三部份：激光源，样品调节架和接收系统。

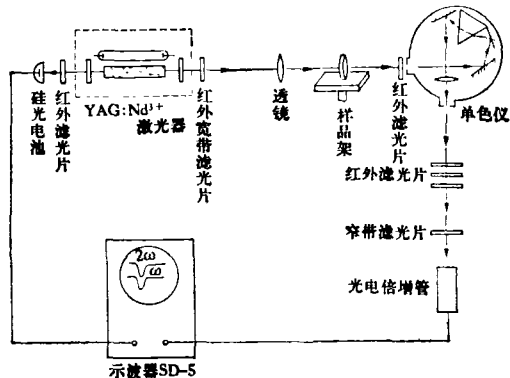


图 1 SHA 的结构示意图

激光光源是 YAG:Nd³⁺ 激光器，单次脉冲式，输出能量约 1 焦耳。输出激光束通过红外宽带滤光片，滤掉泵浦灯的杂散光，经透镜聚焦到待测试的样品上，焦点上光斑大小为 $\phi 3$ 毫米。样品调节架可沿光路上下、前后和左右平稳移动。样品盒通过光的表面是采用抛光的有机玻璃片（厚 1 毫米）。

接收系统同时接收基频光和倍频光。在激光器全反射镜端采集泄漏的基频光，经红外滤光片入射到硅光电池上，输出电信号馈送入示波器 SD-5 的 A 通道，以监视激光基波功率波动情况。从高透过率反射镜的输出端，出射一束强光，通过样品后变成基频光与倍频光的混合光波，经过介质膜片滤掉大部分的基频光，然后投射到单色仪¹⁾ 的入口狭缝上，经棱镜分光，再次把基波与二次谐波分开。在单色仪的出口狭缝前放一透镜，重新会聚微弱的倍频光，经出口狭缝投射到高灵敏度低噪声的光电倍增管 EMI 9816 QKB 上。光电倍增管的接收阴极前面装有 6 片滤光片 QB₂₁ 和一片窄带滤光片（中心峰为 0.532 微米，半宽度为 84 Å）。最后输出的电信号送进示波器的 B 通道。荧光屏上显示出脉冲波，其峰值正比于 $I_{2\omega}$ 。

SHA 测试粉末样品的非中心对称性的操作步骤如下：制备样品，用 $\alpha\text{-SiO}_2$ 定标，检测样品，判定真伪信号与结果的可靠性。

样品制备方法和通常 X 射线衍射技术中所采用的方法相同。注意避免受污染。为简便起见，我们采用混合颗粒，大小为 40—100 μ 之间^[7]。将适量的样品粉末倒在一块抛光的有机玻璃片上，滴入适量的折射率匹配油，均匀混合后盖上另一片有机玻璃片，稍加挤压，要防止出现气泡，这样制成样品粉末厚度 $\sim 150\mu$ （表 2 中的结果都是按这样方式制作样品进行测量而得到的）。加折射率匹配油的目的是为了减少颗粒散射，改善光学均匀性，提高测试灵敏度。寻找与各种材料相匹配的折射率油，是一项十分困难的工作，对于新材料更不好办。本实验

1) 如果有高质量的窄带滤光片，就不必使用单色仪。

中使用硅油,它具有化学稳定性好,不和样品发生化学反应等优点。

为了比较各种材料的 SHG 强度,我们选用混合颗粒的 α -SiO₂ 作为标准样品,同时用 NaBr 作为零点基准。由于基频光很强,倍频光又很弱,滤光系统不可能把基频光全部滤干净,因此对于中心对称晶体 NaBr,也会接收到信号,当样品输出信号与 NaBr 样品所输出的信号具有同等幅度时,就认为属于中心对称性结构(在本实验精度内)。因此对于倍频系数很小的非中心对称结构的材料,判定起来比较困难。倍频光功率直接由示波器上示出的脉冲峰值读出。基频光输出的能量预先用碳斗测定,并测出基频光能量与输入到供给泵浦灯电能的电容器上的电压之间关系。利用改变电容器上电压值来改变 I_{ω} 值,再从示波器读出 $I_{2\omega}$ 值,作 $I_{2\omega}$ - I_{ω}^2 关系图,如果是一条直线,则表明接收到真信号。

四、各种因素对测试结果的影响

1. 数据的处理和分散情况

每个数据是由10个以上的读数结果求平均得到。样品在激光每次照射之后,要稍加移动,使得下次照射到另一部位上。读数的分散情况见图3。

引起读数分散的主要原因是:激光输出能

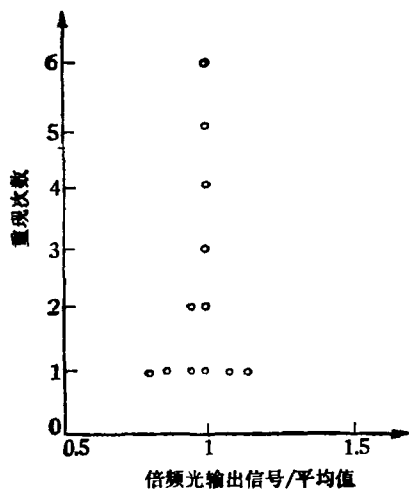
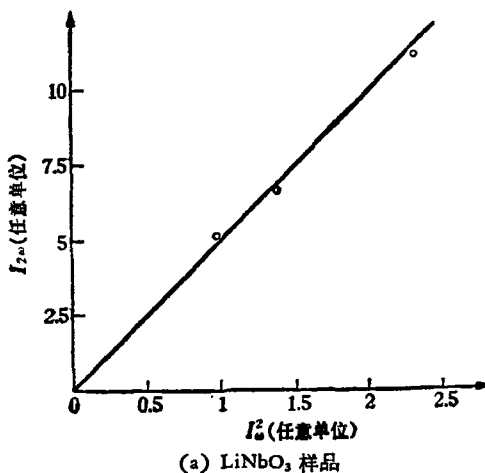


图2 读数分散情况

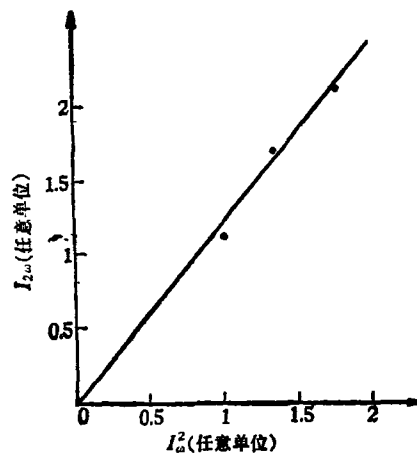
量有涨落;样品的不同部位上所含的颗粒大小分布不同;样品厚度不均匀;折射率匹配油与粉末之间混合不均匀等。

2. SHG 强度和基频光的强度之间关系

利用改变激光源的输入泵浦能量,改变 I_{ω} 值,从示波器上读 $I_{2\omega}$,作 $I_{2\omega}$ 与 I_{ω}^2 关系图,该图是一条直线(见图3)。



(a) LiNbO₃ 样品



(b) α -LiIO₃ 样品

图3 SHG 强度与基频光强度的关系

3. SHG 强度和样品厚度的关系

从理论上讲,起初随着样品厚度的增加,SHG 强度也增大。这是由于颗粒数目增多了,对 SHG 强度的贡献就大了。但是当样品的厚度继续增加时,达到某一数值之后,颗粒间散射变得严重起来,SHG 强度反而减弱了。我们测定 α -LiIO₃ 样品中 SHG 强度对样品厚度的依赖关系(见表1)。我们用照相底片做成垫圈夹在两

片有机玻璃片中,来改变粉末层厚度。

表1 α -LiIO₃ 样品中 SHG 强度对样品厚度的依赖关系

样品厚度(微米)	100	150	300	450
SHG 强度(任意单位)	0.42	0.36	0.24	0.18

4. 若干粉末样品的非中心对称性的测试结果

表2列出测试结果。可以看到,本实验所判定有关样品的非中心对称性的结论与已知的结果是符合的。

表2 若干样品检测的结果

样品名称	有无对称中心
氯化钠 NaCl	有
溴化钾 KBr	有
溴化钠 NaBr	有
氟磷酸钙 Ca(PO ₃) ₂ F	有
碘化钠 NaI·2H ₂ O	有
石英 α -SiO ₂	无
α -磷酸锂 α -LiIO ₃	无
磷酸二氢氨 ADP	无
磷酸二氢钾 KDP	无
铌酸钡钠 BBN	无
铌酸钡锶 SBN	无
硫酸锂钾 KLiSO ₄	无
铌酸钾 KNbO ₃	无
碘酸钾 KIO ₃	无
铌酸锂 LiNbO ₃	无

五、讨 论

使用 SHA 设备检测粉末样品的非中心对称性,具有设备简单、操作方便、快速可靠、灵敏度高优点。不足之处是:如果样品属于低色散的 432,422,622 点群结构,由于 SHG 强度十分弱,难于检测,这三个点群结构,虽属非中心对称性,但不容易判定出来^[8]。此外,在有些情形下,样品受到高功率的激光辐射后,会产生光致损伤或者样品强烈吸收基频光或倍频光,这些都会降低 SHA 测试精度(通过吸收光谱分析等手段可以判明这一情况)。四川大学物理系教师朱世富同志,曾参加本实验的部分工作。

参 考 文 献

- [1] E. R. Howells, D. C. Phillips and D. Rogers, *Acta Cryst.*, **3**(1950), 210.
- [2] M. J. Buerger, *Acta Cryst.*, **3**(1950), 465.
- [3] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Univ. press, (1957).
- [4] S. K. Kurtz, *Laser Handbook*, **1**, Amsterdam: North Holland, (1972), 923.
- [5] S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 3798.
- [6] S. K. Kurtz, *Acta Cryst.*, **A28**(1972), 5231.
- [7] J. P. Dougherty and S. K. Kurtz, *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 145.
- [8] S. C. Abrahams, *J. Appl. Cryst.*, **5**(1972), 143.

(上接第 133 页)

- [19] 裘小松,山东大学学报,1963年第2期,第46—60页.
- [20] 裘小松,无线电,1965年第5期,第18—29页.
- [21] H. A. Tong and A. van der Ziel, *I.E.E.E. Trans.*, **ED-15** (1968), 307.
- [22] S. T. Hsu et al., *Appl. Phys. Letters*, **12**(1968), 287.

- [23] R. C. Jaeger et al., Record of the 1968 Region III I.E.E.E. Convention, 59—191, 1968.
 - [24] 胡宁,科学通报, **22**(1977), 108.
 - [25] H. Heffner, *Solid-State Electronics*, **4**(1962), 3—11.
- 中译文见无线电快报(裘小松、胡宗焯译,杜连耀校),1963年第22期,第1—6页。