

关于透明电介质晶体的非线性折射率*

于福熹 林凤英

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

近年来,光学由线性现象扩展至非线性现象,高功率激光的发展,使很多非线性光学效应容易出现,激起人们对研究非线性光学和材料的非线性光学性质的广泛兴趣。目前关于非线性光学的理论日趋完善,但我们不能满足于一般地描述材料的诸非线性张量,应该深入地了解其机制以及诸非线性系数和材料的原子、分子结构以及其他物理化学性质的关联,这是为广泛地寻找许多新的光学材料的物理判据。

透明电介质晶体的宏观极化矢量 P 可以表示为

$$P = \chi^{(1)}|E| + \chi^{(2)}|E|^2 + \chi^{(3)}|E|^3 + \dots, \quad (1)$$

其中 χ 为各次极化张量, $|E|$ 为电场强度。不存在对称中心的晶体皆具有二次(三阶)极化张量,它产生电光、二次谐波和参量放大等现象。各种对称性的晶体皆有三次(四阶)极化张量,它引起自聚焦、自位相调制、自感应偏振变化、三次谐波、四波混频、光学克尔和受激散射等效应。晶体的二次非线性效应以往有较多的研究,随着激光功率的不断提高,三次非线性效应日益重要,因此要对透明电介质晶体的三次极化系数 $\chi_{ijk}^{(3)}$ 或非线性折射率 n_2 作深入的了解。

用 Bohr-Oppenheimer 近似法可以求得非线性折射率与三次极化系数的表达式^[1],对于立方晶体,有三个独立的极化系数 $\chi_{111}^{(3)}$, $\chi_{112}^{(3)}$, $\chi_{121}^{(3)}$ 。在不同的偏振条件下,

$$n_2 = \frac{12\pi}{n_0} \chi_{111}^{(3)} \text{ (线偏振)}, \quad (2)$$

$$n_2 = \frac{6\pi}{n_0} (2\chi_{112}^{(3)} - \chi_{121}^{(3)} + \chi_{111}^{(3)}) \text{ (圆偏振)}. \quad (3)$$

可以利用上述各种三次非线性效应来测量晶体的三次极化系数或非线性折射率,但是这种测量是比较复杂而很费事的,所以发展了计算和推测的方法。Miller 最早提出根据线性极化系数 $\chi^{(1)}$ 计算二次极化系数 $\chi^{(2)}$ 的经验公式^[2]:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_i^{(1)}\chi_j^{(1)}\chi_k^{(1)}\Delta_{ijk}, \quad (4)$$

其中 Δ_{ijk} 为依赖于非中心对称的微扰势,各种晶体的平均值约为 $(3 \pm 2) \times 10^{-6}$ esu。Miller 的公式对指导寻找各种新的电光(或倍频)晶体起了重要作用。以后 Wynne 推广到计算三次极化系数 $\chi^{(3)}$, 公式为^[3]

$$\chi^{(3)} = \chi^{(1)^3} \times 10^{-10}. \quad (5)$$

王正鼎进一步推导了计算三次极化系数的方法, $\chi^{(3)}$ 用下式求得^[4]:

$$\chi^{(3)} = g \cdot \Gamma^3 \cdot \chi^{(1)^2} / f \cdot h\omega_0, \quad (6)$$

其中 g 约为 1.2, f 与 ω_0 为电子跃迁的振子力和本征频率。采用了 Wemple 根据色散公式求得 $\chi^{(1)}$ 数据^[5]

$$\chi^{(1)} = \frac{e^2}{m} \frac{f}{(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (7)$$

Γ 为区域场因子,对于低压气体 $\Gamma = 1$,对立方晶体 $\Gamma = \frac{1}{3}(n^2 + 2)$ 。用王正鼎的经验公式计算惰性气体的 $\chi^{(3)}$,由于有较准确的 f 和 ω_0 的测量值,所以误差较小,计算立方晶体的误差就较大。

最近 Boling 等用相似的公式计算非线性折射率 n_2 ^[6]:

*1979年2月12日收到。

$$n_2 = \frac{gf(n_0^2 + 2)^2(n_0^2 - 1)^2}{48\pi n_0 h \omega_0 N}, \quad (8)$$

其中 N 为单位体积的振子数, 仍用色散公式求得 g, f . 对无机氧化物玻璃, $g \cdot f$ 约为 3. 用 Boling 公式计算低 n_2 的玻璃较为准确, 而对高 n_2 的玻璃和晶体有很大的误差, 因为不同的晶体的 $g \cdot f$ 值相差很大. 所以至今还缺乏对各种透明电介质晶体的非线性折射率准确的计算公式.

透明电介质晶体的非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 决定于组成晶体的离子的非线性极化, 特别是阴离子. 造成非线性极化的主要原因为非线性电子畸变, 因光频感应引起的核运动是次要的^[7]. 所以晶体的非线性极化是由于随着入射光电场强度的增加, 离子紫外的电子跃迁的振子力和频率产生变化. 如果振子力变化较小(色散曲线的形状不变), 那末非线性极化可以理解为紫外吸收的本征频率产生斯塔克位移, 移向长波而使折射率增加 δn (见图 1). 其中

$$\delta n = n_2 |E|^2. \quad (9)$$

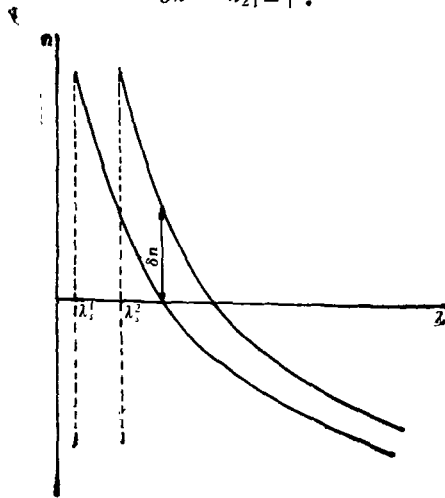


图 1 晶体色散曲线的斯塔克位移

斯塔克位移的大小决定于晶体中阴阳离子间的键力. 如果线性折射率 $n_0(\lambda)$ 与紫外本征频率 ω_0 (即 $1/\lambda_0$) 成反比, 那末非线性折射率与紫外本征频率的平方 ω_0^2 成反比. 所以要计算晶体的非线性折射率, 比较关键的是要求得紫外本征频率 ω_0 的数值.

紫外吸收的本征频率可以用分子轨道理论

和晶格场理论来计算电子从化学键的成键能级跃迁至反键能级的能量, 也可以用实验测定, 但都比较复杂. 在文献[8]中我们应用色散公式简便地来推导大部分无机玻璃的 ω_0 值, 这种推导也适用于透明电介质晶体. 如图 2 所示, 大部分电介质晶体在可见和紫外区域的折射率 $1/(n_1^2 - 1)^2$ 与 $1/\lambda^2$ 之间成直线关系, 只有红外区域偏离直线, 这是受红外晶格振动的共振吸收的影响. 根据图 2 中直线的外延, 与横坐标相交之处(即 $1/(n_1^2 - 1)^2 \rightarrow 0$) 求得 λ_c 值. 如果知道两种波长的折射率, 也可以用文献[8]中公式(11)计算得到 λ_c 值. 表 1 列举了若干光学晶体的 λ_c 计算值与实验值, 两者是吻合的.

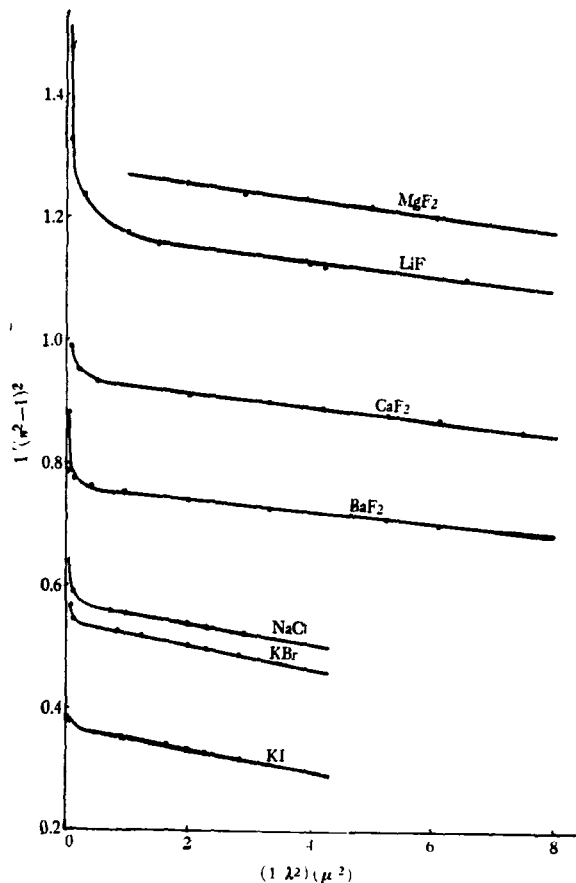


图 2 各种卤化物晶体的色散曲线

推导得到的各种光学晶体的 λ_c 与测量得到的非线性折射率 n_2 的关系见图 3, 可以近似地表示为线性关系, 因此计算非线性折射率的经验公式可以表达为式(10):

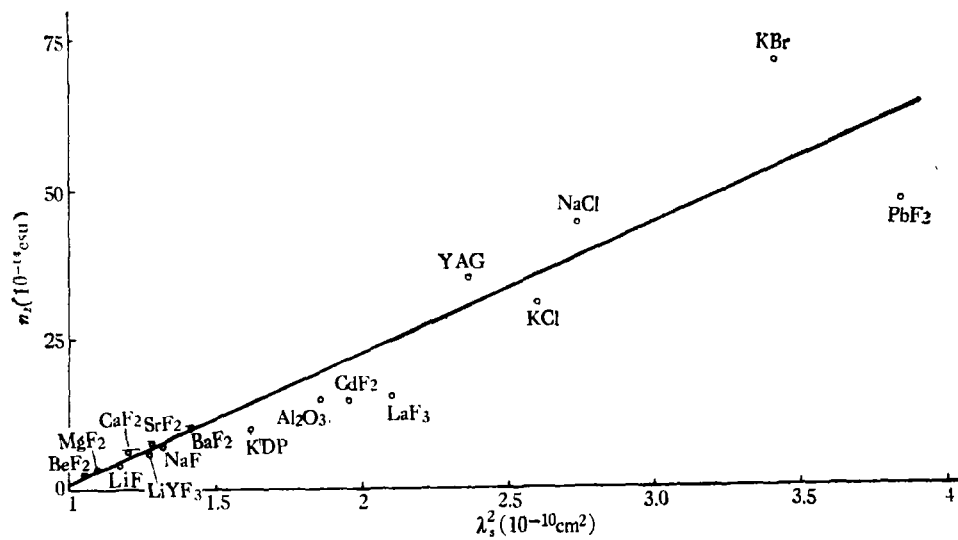


图3 各种晶体的非线性折射率和本征吸收波长的关系

表1 各种光学晶体的光学常数和紫外吸收极限波长

晶 体	折 射 率 n_D	平均色散 $(n_F - n_c)10^3$	色散系数 ν_D	紫外吸收极限波长 λ_c (nm)	
				计算值	实验值 ^[9]
LiF	1.392	396	99	108	110
NaF	1.3255	382	85.2	115	117
BeF ₂	1.275	257	107	103	112
MgF ₂	1.389 1.378	397 350	98 108	109 104	
CaF ₂	1.4338	466	95	111	
SrF ₂	1.438	476	92	113	
BaF ₂	1.4744	580	81.5	120	
CdF ₂	1.576	944	61	140	
PbF ₂	1.769	2262	34	196	
LaF ₃	1.603	1058	57	145	
LiYF ₃	1.457	491	93	113	
NaCl	1.54416	1275	42.7	165	160
KCl	1.49044	1102	44.5	161	162
KBr	1.55995	1672	33.5	185	187
KI	1.6668	2890	22.9	221	210
Al ₂ O ₃	1.768			136	142
Y Al ₃ O ₅	1.8325	1583	52.6	154	
KH ₂ PO ₄	1.509 1.468	893 669	57 70	134 129	

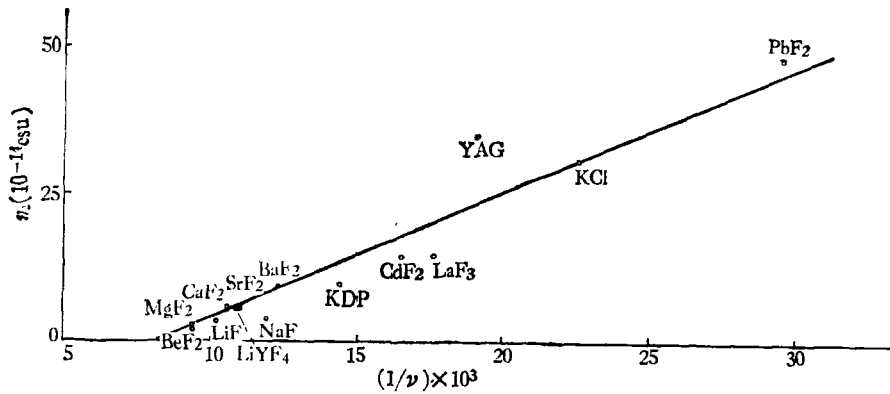


图4 各种晶体的非线性折射率和色散系数的关系

表2 各种光学晶体的非线性折射率 n2

晶 体	n ₂ (10 ⁻¹⁴ esu)			晶 体	n ₂ (10 ⁻¹⁴ esu)		
	计算值		测量值 ^[10]		计算值		测量值
	公式(10)	公式(11)			公式(10)	公式(11)	
LiF	4.0	4.3	4	LaF ₃	25.0	20.0	14.9
NaF	7.5	7.8	7	LiYF ₃	6.5	5.7	5.9
BeF ₂	2.0	2.7	2.3	NaCl	40	32.3	45 ^[11]
MgF ₂	4.0	3.5	3.0	KCl	36	30.3	31 ^[11]
CaF ₂	6.0	5.2	6.5	KBr	53	45.9	71 ^[11]
SrF ₂	6.5	5.9	6.0	KI	90	74.9	102 ^[11]
BaF ₂	10.0	8.9	10	Al ₂ O ₃	19		15 ^[12]
CdF ₂	21.5	17.6	14.4	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	31	23	35 ^[12]
PbF ₂	63.0	44.9	48	KH ₂ PO ₄	14	15	10 ^[10]

$n_2 = 22\lambda_s^2 \times 10^{-18} - 21.5 \times 10^{-14}(\text{esu})$, (10)
式中 λ_s 单位用 nm.

光学晶体的非线性折射率与色散系数 ν 值 $(n_D - 1)/(n_F - n_C)$ 的关系见图4, 也可以用线性关系表示, 即

$$n_2 = \frac{2104}{\nu} - 16.94(10^{-14}\text{esu}). \quad (11)$$

以上公式可以用来推测新晶体的非线性折射率, 计算和实验值的误差在 15% 以内, 见表2.

高功率激光通过光学晶体(作为窗口或稜镜、透镜)和激光晶体(作为工作物质或调制、开关材料)后产生光束质量的退化(如畸变、分裂、自调制等), 进一步形成破坏. 这主要由于强激光自感应引起晶体的折射率非线性变化所致. 我们计算了一批非线性光学晶体的 n_2 值, 见表3. 图5表示 n_2 值与激光破坏阈值 P_c 的关系, 随 n_2 值上升, P_c 值很快下降. 所以, 在使用中非线性

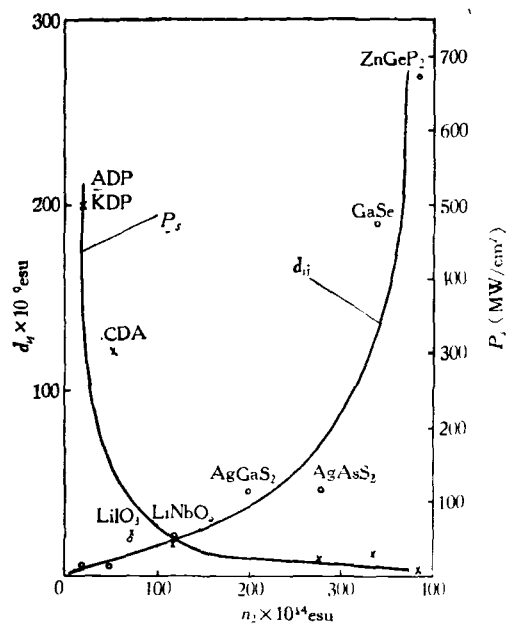


图5 各种非线性晶体的非线性折射率和倍频系数以及激光破坏阈值的关系

表3 各种非线性光学晶体的本征吸收波长 λ_s 、非线性折射率 n_2 、倍频系数 d_{ij} 和激光破坏阈值 P_s

晶体	λ_s (nm)		$n_2(10^{-14}\text{esu})$		$P_s^{[13]}$ ($10^{10}\text{w}/\text{cm}^2$)	对称性	$d_{ij}(10^{-9}\text{esu})$
	常光	非常光	常光	非常光			
KDP	143	130	23.5	15.7	500	$\bar{4}2m$	d_{36} 1.6
ADP	143	133	23.5	17.4	500	$\bar{4}2m$	d_{36} 1.6
CDA	161	126	35.5	13.4	300	$42m$	d_{36} 0.85
LiIO_3	207	196	72.8	63.0	50	$6mm$	d_{31} 17.9
LiNbO_3	258	247	124.9	112.7	40	$3m$	d_{31} 17.4
AgGaS_2	326	315	212.3	196.8	20	$3m$	d_{31} 48
GaSe	283	407	154.7	342.9	30	$\bar{6}m2$	d_{22} 190
AgAsS_3	381	361	297.9	265.2	20	$3m$	d_{31} 48
ZnGeP_2	397	408	325.2	344.7	3	$42m$	d_{14} 270

性晶体的激光破坏可能与晶体缺陷、杂质等各种宏观原因有关，但在高功率激光作用下，自聚焦引起的破坏是主要的，晶体的非线性折射率的大小是形成这种破坏的重要参量。

表3还列举了上述非线性晶体的倍频系数 d_{ij} 值。图5表示，随 d_{ij} 值增加， n_2 值也升高。所以寻找为高功率激光器使用的新型非线性晶体，不能只追求高的 d_{ij} 值，要考虑到由于 n_2 值增加的不利因素。无机晶体的倍频系数比例于电子跃迁矩阵元的平方，即电子跃迁的几率。同时倍频系数决定于伴随着跃迁而产生分子偶极矩的变化，一般认为要寻找含有非成键电子对的低对称的阴离子集团^[14,15]。Kurtz 根据 Miller 公式，将晶体的倍频响应作为平均折射率的函数，大部分非线性晶体在一条曲线上^[16]，因此可以用各离子的折射度总和来估计。根据以上分析，晶体的非线性折射率主要决定于紫外电子跃迁的能量，即本征吸收的波长 λ_s 。我们曾经用键折射度的概念来表达化学键的电子跃迁能量^[8]，同样可以用来估计晶体的非线性折射率。如图6所示，各种晶体的非线性折射率 n_2 和简化的键折射度 R_b 基本上在一条曲线上。晶体的非线性折射率同样可以作为色散系数的函数（见图4）。因此要求高 d_{ij} 值和低 n_2 值的材料应是寻找高折射率而低色散的晶体，诸如分子结构是低对称性的含稀土元素 Ln 的氟磷酸盐 $\text{Ln}(\text{PO}_4)_m\text{Fn}$ 。

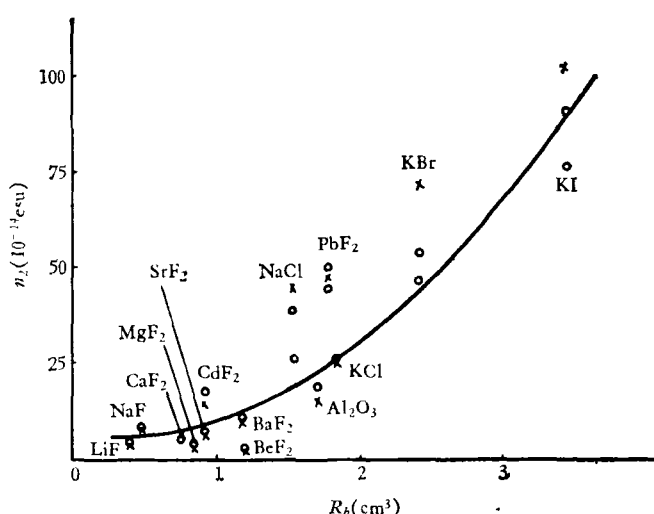


图6 各种晶体的非线性折射率和简化的键折射度的关系
○—— n_2 计算值；×—— n_2 测定值

参 考 文 献

- [1] R. W. Hellwarth, *Progress in Quantum Electronics*, Vol. 5, Part 1, (1977), 25.
- [2] R. C. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **5**-1 (1964), 17.
- [3] J. J. Wynne, *Phys. Rev.*, **178**-3 (1969), 1295; J. J. Wynne, G. D. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **12**-5 (1968), 191.
- [4] C. C. Wang, *Phys. Rev. (B)*, **2**-6 (1970), 2045.
- [5] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **23**-20 (1969), 1156.
- [6] N. L. Boling, A. J. Glass and A. Owyong, *IEEE J. Quant. Elect.*, **QE**-14-8 (1978), 601.
- [7] R. Hellwarth, J. Cherbw and Tien-tsai Yang, *Phys. Rev. (B)*, **11**-2 (1975), 964.
- [8] 于福熹, 林凤英, *激光*, **6**-4 (1979), 12.
- [9] American Institute of Physics Handbook (1972), section 6 optics.
- [10] *Laser Programs Annual Reports L. L. L.* (1976),

UCRL-50021-76.

- [11] P. D. Maker, R. W. Terhune, *Phys. Rev.*, **137**-3A (1965), A801.
- [12] M. J. Moran, Chiao-yao She and R. L. Carman, *IEEE J. Quant. Elect.*, **QE-11**-6 (1975), 259.
- [13] R. Fischer, L. A. Kulevski, *Soviet J. Quant. Elect.*, **QE-7**-2 (1977), 135.

- [14] J. G. Bergman, Jr., G. D. Boyd, A. Ashkin, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **40**-7 (1969), 2860.
- [15] B. L. Davydov, *Soviet JETP Lett.*, **12**(1970), 16.
- [16] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**-8 (1968), 3798.

条形 GaAs 半导体激光器的非线性温度特性*

周佩珍 李兆霖 齐上雪 戴守愚

(中国科学院物理研究所)

一、前言

在通常的 (AlGa)As 条形半导体双异质结激光器的输出功率随注入电流变化的过程中, 由于非线性扭曲现象的存在, 限制了输出功率的动态范围, 带来了使用的局限性. 尤其在模拟调制的通讯系统中, 对讯号引入畸变, 在与光纤的耦合上也造成困难. 因此, 非线性问题的研究成为重要课题之一.

目前对非线性问题的研究大多在固定温度条件下进行^[1-3]. 对于非线性现象在低温下随温度的变化关系叙述不多. 然而对激光器低温特性的研究还是重要的^[4]. 我们在低温的不同温度下对激光器的非线性现象进行了观察, 定性作了初步探讨, 以便从实验结果进一步了解半导体激光器的内在机理, 并引出一些实用的结论.

二、实验

所用的器件是四层条形双异质结激光器, 条宽为 15 μm , 由质子轰击形成^[5].

所用的低温实验装置如图 1 所示.

激光器置于铜底座上, 进行直流工作, 正向偏置电流由直流电源供给, 用低速马达带动电位器平缓改变电流值, 发射的激光经玻璃窗口

由 Si 光电池变成电信号送入函数记录仪记录. 光谱测量是通过光装置使激光正入射进 2 m 光栅摄谱仪, 在出射狭缝处用光电倍增管接收, 由函数记录仪对自动扫描的光谱进行记录.

用透明杜瓦瓶装置观察了激光器在低温下前后两镜面输出特性的不对称性.

三、实验结果

我们测量了十多个激光管的输出光功率 P

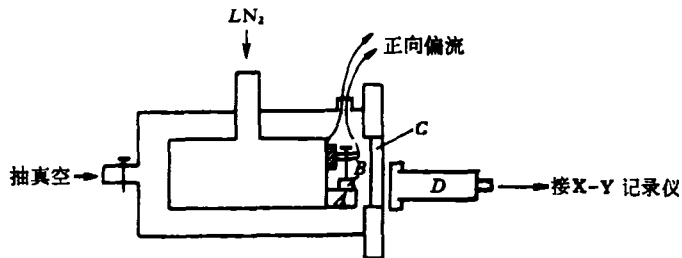


图 1 铜液氮杜瓦瓶
A——底座; B——激光器; C——玻璃窗口; D——Si 光电池

与注入电流 I 的特性曲线, 典型的 $P-I$ 曲线如图 2(a) 所示. 我们把扭曲出现的初始光功率 P_k 称为临界光功率, 与之对应的电流记为 I_k . 图 2(b) 示出了 P_k 与环境温度 T 的关系曲线. 图 2(c) 示出了 I_k-T 关系曲线. 为比较起见, 阈值电流 $I_{th}-T$ 的关系也示于图 2(c) 中. 图 2(d) 示出了外微分量子效率 η 与 T 的关系

* 1979 年 2 月 19 日收到.