新型非线性光学晶体 KTP

黄 朝 恩

(国家建筑材料工业总局人工晶体研究所)

激光的诞生刚刚二十五周年[1]，非线性光学的历史还要短些[2]. 但是，为了寻求性能优良的非线性光学材料，人们已经做出了巨大的努力. 只是到最近，这种努力才取得了比较令人满意的结果，这就是发现了新型非线性光学晶体磷酸氧钛钾 ($KTiOPO_4$，简称 KTP)[3].

作为一种优良的非线性晶体，必须同时满足多方面的要求，但是以往在这方面应用的晶体总是有这样或那样难以忽略的缺点. 例如，KDP 的非线性系数很小，还容易吸潮；$LiNbO_3$ 的光损伤阈值很低，只能在激光功率密度很小的情况下应用；$NaBa_2Nb_5O_{15}$ 除了易损伤和使用时要求温度匹配以外，也很难长成高质量的光学晶体，总是带有条纹和出现双晶等.

KTP 的情况就完全不同了. 它的非线性系数可与 $NaBa_2Nb_5O_{15}$ 相比较，比 KDP 则要高大约 20 倍；它在室温下就能实现位相匹配，而且对温度和角度的变化不敏感；在 0.35—4.5μm 的范围内它是透明的，它的损伤阈值也很高，大于 300MW/cm^2；它的机械性能好，化学性质稳定，不吸潮，耐高温，能长出光学均匀性好的大晶体. 一个晶体能同时具备这么多优点是很少见的.

由于 KTP 有极其优良的综合性能，所以不管在商业上还是军事上，它都有广阔的应用前景. 这包括医疗和实验室激光系统、卫星测距、海底和潜艇通讯、沿海地形测量、焊接、全息摄影、致盲激光武器、舞台美术和半导体工业中的微加工等.

在美国，KTP 已被列为美国国务院控制下的军事物资，它的出口或转出口都必须经过美国政府的批准. 对 KTP 这样严格的控制，不仅是因为 KTP 在目前有着极其重要的军事用途，还因为 KTP 具有重要的战略意义，具体地讲就是在蓝绿激光器中有着重要应用. 蓝绿激光可被用来泵浦若丹明型的染料激光器，这种染料激光器所发出的橙色激光能够有选择地激励原子铀同位素 (U^{238} 和 U^{235}). 这样的激光分离方法成本低，是新的铀分离方法. 此外，蓝绿激光器可以用来引发核聚变，美国的“星球大战”计划中. 蓝绿激光器也是基本武器之一. 但是，目前发出蓝绿光的激光器(尤其是气体激光器)都有些缺点，例如成本高、寿命短、工作不稳定、工作条件苛刻、蓝绿光输出功率小等. 可以预料，性能优良的 KTP 将会使这方面的工作进入一个新的阶段.

目前，在准连续激光器上用 KTP 对 1.06μm 的激光倍频已获得平均功率 10W 以上的绿光输出. 1984 年国际量子电子学 (IQEC) 会议和激光和电光学 (CLEO) 会议上还报道了 20W 的平均输出功率. XMR 公司把 KTP 置于连续泵浦并配用 20 kHz Q 开关的 Nd:YAG 激光谐振腔内，也得到 9W 的 0.53μm 激光输出.

一、KTP 的生长

KTP 晶体在大约 1150℃ 时部分分解，所以不可能用同成分熔化-生长的方法来制备 KTP 大单晶，也就排除了用诸如提拉法和坩埚下降法来生长 KTP 晶体的可能性.

目前生长 KTP 主要用两种方法：一是水热法[4]，二是熔盐法[5,6].

水热法生长 KTP 是在用黄金衬里的高压

釜中进行的，温度约 600℃，压力约 1800 kg/cm^2. 高压釜由特殊钢材制成，外径为 76mm，内径为 38mm，长 533mm. 黄金衬套里有籽晶架，下部还有多孔隔板. 多孔隔板把衬套分成两部分. 即培养料溶解区和晶体生长区.

当 KTP 培养料放入衬套的底部，籽晶置于顶部，再加入助溶剂和水之后，就把黄金衬套焊封起来，并放入高压釜. 在衬套和高压釜之间的空隙里加纯水，然后把高压釜密封. 这样，在合适的温度和压力下就能长出 KTP 晶体. 生长期一般为 5—6 星期，生长速度为每星期 1—1.5mm.

熔盐法就是用熔态盐类做溶剂，让 KTP 慢慢从高温溶液中析出，生长成单晶. 用作溶剂的盐类一般为 $2KPO_3 \cdot K_4P_2O_7$ 或 $KPO_3 \cdot K_4P_2O_7$（简称 K_6 和 K_5）. 这些溶剂可单独使用，也有经过 PbF_2 和 KF 等添加剂改性后才使用的. KTP 原料可以根据相应的反应方程式单独合成，也可以在制备 K_6 或 K_5 时同时合成.

生长 KTP 晶体，可以使用几种不同的熔盐生长方法：(1) 在装有坩埚加速旋转装置及坩埚底部装有冷却杆的炉子里熔盐缓慢冷却；(2) 在恒定的温度差 ΔT 条件下熔盐中溶质的梯度质量输运；(3) 顶部籽晶溶盐生长，结晶驱动力可以是 (1) 和 (2) 法中的任一种. 在这些生长方法中所用的都是铂坩埚. 一种比较典型的坩埚式样是球形的，直径为 120 mm，它可以绕着水平轴旋转. 放置坩埚的炉子装有冷却杆，也有使坩埚绕着垂直轴线加速旋转的机构. 用这种装置可以长出质量较好的 KTP[6]. 高温溶液法生长 KTP 的温度一般在 750—900℃，生长速率为每星期 1—2mm.

二、KTP 的结构及一些物理和化学性能

KTP 属正交晶系，其点群是 $mm2$，空间群为 P_{na2_1}，晶格常数为 $a = 12.8$ Å，$b = 6.4$ Å，$c = 10.58$ Å. 图 1 是 KTP 晶胞在 [010] 方向上的投影图，可以看出，晶体的基本骨架是许多

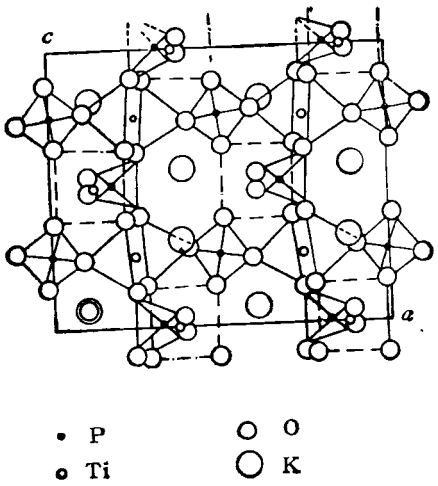

图 1 KTP 晶胞在 [010] 方向上的投影

PO_4 四面体和 TiO_6 八面体在三维空间的交替连接，形成了—(PO_4)—(TiO_6)—(PO_4)—(TiO_6)—的阵列. 在 TiO_6 八面体的六个 Ti—O 键中，对角上的两个 Ti—O 键一长一短，它们不与任何 PO_4 基团相联系，只与邻近的其他两个 TiO_6 八面体各共用一氧原子，并以这种方式把 TiO_6 八面体联系起来，形成链条. 这些 Ti—O 键的长短交替相连的结构特征正是 KTP 具有大的非线性系数的主要原因[7,3]. 有人从晶体的对称性考虑，还认为 KTP 应该是铁电材料，但是至今仍未发现该晶体的畴结构[3].

KTP 是无色晶体，在 0.35—4.5 μm 的谱区

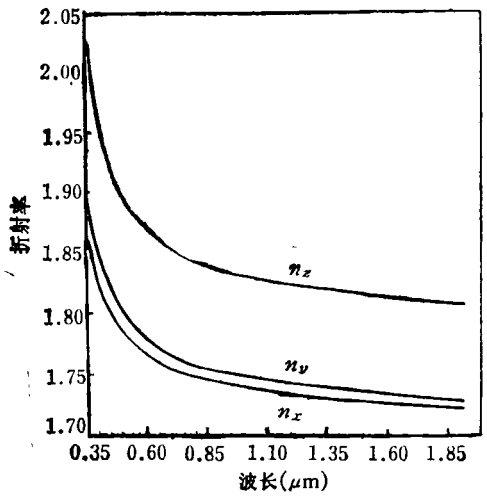

图 2 KTP 的折射率与波长的关系

内是透明的，在 1.06 μm 处的吸收损失小于 1%/cm. 在光谱的紫外和可见部分，透过率曲线平滑，无吸收峰. 在红外部分，用水热法生长的 KTP 晶体在 3600cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处有 OH 的吸收带. 图 2 是晶体的折射率随波长的变化曲线. 折射率随温度的变化很小，而双折射率几乎和温度无关.

KTP 晶体的莫氏硬度大约为 5，密度是 2.945g/cm^3，比热是 0.1737cal/g·℃.

三、KTP的非线性光学性质[3,8]

在非线性晶体中要产生有效的二次谐波，就要求基频波和二次谐波的向量达到位相匹配. 晶体的色散本领和双折射性质就决定了它的位相匹配状况. 二次谐波的转化效率可表达为

$$\eta = \eta_0 \sin c(\Delta k \cdot L/2) = \eta_0 \sin c\xi, \quad (1)$$

这里 η_0 是没有位相失配时的能量转化效率，它是入射光能量密度和晶体的有效非线性系数的函数；

$$\Delta k = k_2 - 2k_1,$$

其中

$$k_1 = 2\pi n_1/\lambda_1,$$
$$k_2 = 2\pi n_2/\lambda_2,$$

n_1, n_2, λ_1 和 λ_2 分别表示基波和二次谐波的折射率和波长. 函数 $\sin c\xi = (\sin\xi/\xi)^2$ 是位相失配项，其中 $\xi = \Delta k \cdot L/2$，而 L 是晶体中基波和二次谐波的相互作用长度.

当 $\xi = 0$ 时，也即在理想的位相匹配状态下，转化效率达到最大值. ξ 是若干变量的函数，而 $\delta\xi$ 可以表达为

$$\delta\xi = \frac{\partial\xi}{\partial\lambda}\delta\lambda + \frac{\partial\xi}{\partial\theta}\delta\theta + \frac{\partial\xi}{\partial T}\delta T + \frac{\partial\xi}{\partial E}\delta E + \cdots, \quad (2)$$

式中 $\delta\lambda$, $\delta\theta$, δT 和 δE 分别表示波长、角度位置、温度和所施加的电场与在理想匹配条件下的电场的偏差. 在高功率应用中，这些数值都相互关联，而且只有当 (2) 式中各项的总和达到最小值时，转化效率才达到最大值.

对具有 $mm2$ 对称性的非线性材料来说，诱导的光学二阶极化作用是

$$\begin{cases} P_x(2\omega) = 2d_{15}E_x(\omega)E_z(\omega), \\ P_y(2\omega) = 2d_{24}E_y(\omega)E_z(\omega), \\ P_z(2\omega) = d_{31}E_x^2(\omega) + d_{32}E_y^2(\omega) \\ \qquad + d_{33}E_z^2(\omega), \end{cases} \quad (3)$$

这里 d_{ij} 是非线性光学系数.

对于双轴晶体来说，在任一给定频率下的折射率椭球可由如下方程决定：

$$\frac{\sin^2\theta\cos^2\phi}{(n^{-2} - n_x^{-2})} + \frac{\sin^2\theta\sin^2\phi}{(n^{-2} - n_y^{-2})} + \frac{\cos^2\theta}{(n^{-2} - n_z^{-2})} = 0, \quad (4)$$

式中 n_x, n_y 和 n_z 是在给定频率下的折射率，而 θ 和 ϕ 分别为从 z 轴和 x 轴算起的极坐标角度. KTP 的折射率在 1.06μm 时，n_x=1.7400, n_y = 1.7469, n_z = 1.8304；在 0.53μm 时 n_x= 1.7787, n_y = 1.7924, n_z = 1.8873. 从这些数据可以算出，KTP 在室温下对于 1.06μm 的二次谐波的产生既可以是 I 类的，也可以是 II 类的相互作用. 图 3 示出这两种类型的位相匹配轨迹的极射投影图.

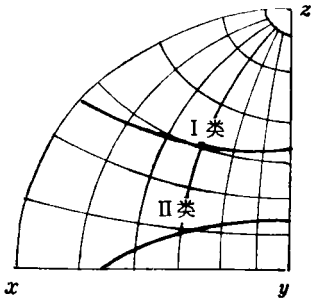

图 3 KTP I 类和II类相互作用产生二次谐波的位相匹配轨迹的极射投影图

KTP 的角度位相匹配带宽达 15—68mrad·cm. 在基频光的波长是 1.06μm 时，KTP 的最佳位相匹配方向是在与 x 轴成 26° 的 $x'y$ 平面上. 这已十分靠近光轴方向，也即十分接近于非临界匹配条件. 所以当基频光的入射方向稍有变动时，并不引起严重的失配. 这种位相匹配的非临界本质，是获得高转化效率的极为有利的条件.

KTP 的温度位相匹配带宽为 25℃·cm，此量的测定方法是：先在室温下用正常的基频入射光束调整 KTP 晶体的方向，使倍频信号最强，然后在 θ 方向上把晶体转动 3°，再调整晶体的温度，使之重新获得最大的转化效率．这个温度变化乘以样品的长度，就是温度位相匹配带宽．在高功率激光器的应用中，倍频转化效率往往因热诱导位相失配而受到限制，KTP 的温度带宽，大大超过其他常用的非线性晶体．而且已证明，在 900℃ 以前 KTP 也是非常稳定的．这一点是其他晶体（如 KDP）所难以达到的，所以 KTP 的热性能的特点也是使这个晶体变得出类拔萃的条件之一．

图 4 是 KTP 的倍频能量转化效率与

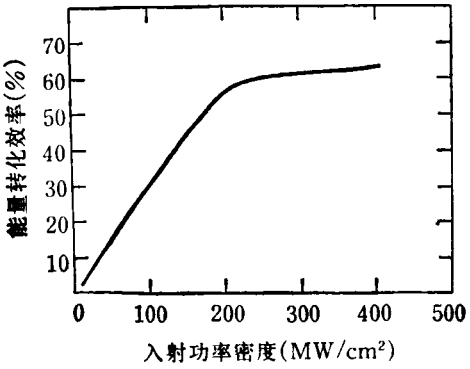

图 4 KTP的倍频能量转化效率与入射功率密度的关系

1.06μm 基频光的入射功率密度的关系曲线．被测的 KTP 样品在通光方向上长 3.9mm，用 Q 开关 Nd:YAG 激光器，脉冲宽 15 ns，TEM_{00} 模，基频光用 f 为 15cm 的聚焦镜聚焦，在入射功率密度为 250 MW/cm² 的情况下，倍频转化效率达 60%．KTP 的光损伤阈值在 300MW/cm² 以上，而离散角仅 1mrad．

除了对 1.064 μm 的激光以外，对 1.32 μm 和 0.94 μm 的激光，也都已用 KTP 实现了倍频．

参 考 文 献

[1] T. H. Maiman, *Nature*, **187**(1960), 493.
[2] P. Franken, A. Hill, C. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Letters*, **7**(1961), 118.
[3] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein and T. E. Gier, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 4980.
[4] Y. S. Liu, L. Drafall, D. Dentz and R. Belt, Technical Digest, Conf. Laser Electr. Opt., Washington D. C., (1981), 26.
[5] T. E. Gier, US Patent, No. 4, 231, 838 (1980).
[6] J. C. Jacco, G. M. Loiacono, M. Jaso, G Mizell and B. Greenberg, *J. Crystal Growth*, 70(1984), 484.
[7] I. Tordjman, R. Masse and J. C. Guitel, *Z. Kristallographie*, **139** (1974), 103.
[8] Y. S. Liu, L. Drafall, D. Dentz and R. Belt, General Electric Company, Corporate Research and Development, Schenectady, New York, Report No. 82CRDO16, (1982).

1986 年 第 6 期《物 理》内 容 预 告

量子阱中激子吸收的二维性（黄昆）；用低温 SQUID 技术研究生物磁性之现况与展望（章立源）；磁光记录——信息记录的下次革命（F. E. Luborsky）；高能重离子碰撞中的反常子问题（白希祥）；半导体多量子阱结构的非线性光学（程文芹）；巴克好森效应及其应用（穆向荣）；国内非晶态合金的应用（张洛等）；高频冷坩埚技术的原理与实验（傅林堂）；用于等离子体诊断的毫米波散射系统（崔滨生等）；高压相图（沈中毅）；光纤相干光通信（董孝义）；苏州光学史初探（张橙华）；平面电磁波在介质中传播的探讨（杨振凡）；表面分析中深度剖析用的标准参考材料（赵良仲）；国际非晶材料磁学会议在匈牙利召开（杨膺善）；1985 年穆斯堡尔效应应用国际会议在比利时召开（薛祖）．