

# 非线性光学和材料

《激光手册》 第四分册

F. T. 阿 雷 克 主编  
E. O. 舒尔茨-杜波依斯

科学出版社

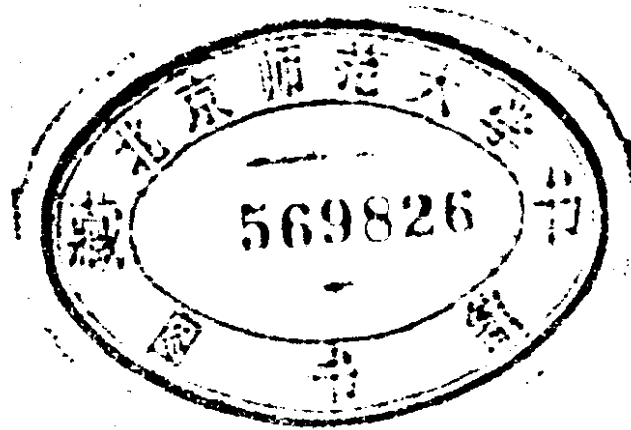
JY1/54/02

# 非线性光学和材料

《激光手册》第四分册

F. T. 阿雷克 E. O. 舒尔茨-杜波依斯 主编

《激光手册》翻译组 译



科学出版社

1978

## 内 容 简 介

本书是《激光手册》的第四分册,共五章。内容包括非线性光学介质中谐波产生的过程及理论,非线性光学材料的普遍性质、研究方法和结果,以及电光材料,弹光材料和磁光材料。各章都分别用表和图的形式给出了有关材料的较新和较全的实验数据。

本书可供激光应用、非线性光学等方面科技人员和高等院校有关专业师生参考。

F. T. Arecchi, E. O. Schulz-DuBois

LASER HANDBOOK

North-Holland, 1972

## 非 线 性 光 学 和 材 料

《激光手册》第四分册

F. T. 阿雷克 E. O. 舒尔茨-杜波依斯 主编

《激光手册》翻译组 译

\*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

上海商务印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1978年7月第一版 开本: 787×1092 1/32

1978年7月第一次印刷 印张: 5 5/8

印数: 0001—14,130 字数: 125,000

统一书号: 13031·768

本社书号: 1098·13—3

定 价: 0.60 元

## 中译本前言

自从第一台激光器出现以来，激光理论和激光技术的发展非常迅速。目前激光已在国防、国民经济和科学技术的许多方面得到了广泛应用。《激光手册》综述了激光的物理原理、技术设计及其应用，虽出版于1972年，但书中所论述的许多基本原理和基本技术仍然适用。遵照毛主席关于“洋为中用”的教导，我们将它译成中文，以供读者参考。希望读者批判地吸收其中的有用部分，通过试验和实践，为我所用。

本书原著分为基础理论(A)、各类激光器(B)、激光器件与技术(C)、非线性光学材料(D)、物理应用(E)及技术应用(F)等六个部分，共收综述性文章40篇，分为上下两卷出版。中译本对部分章节做了调整，准备分六个分册出版。原书的A部分为第一分册，原书的B和C两部分调整为第二和第三分册，从原书的E部分选出一篇文章与D部分合编成第四分册，E部分的其他文章为第五分册，F部分为第六分册。

本分册共五章，第一至第四章由杨顺华同志翻译，第五章由李国栋同志翻译。由于译者水平有限，肯定会有错误和不妥之处，欢迎读者批评指正。

# 目 录

中译本前言 .....	i
第一章 非线性介质中的光学谐波产生 .....	1
1. 引论 .....	1
2. 极化波产生的谐波 .....	4
3. 位相匹配与有效倍频系数 .....	10
4. 二阶电极化率的定义 .....	14
5. 位相匹配聚焦光束产生的二次谐波 .....	16
6. 非线性机制 .....	20
7. 谐波产生与相变 .....	29
参考文献 .....	36
第二章 非线性光学材料 .....	39
1. 引论 .....	39
2. 实验方法 .....	41
2.1 位相匹配二次谐波产生法 .....	41
2.2 Maker 条纹法 .....	42
2.3 自发荧光辐射方法 .....	56
3. 几种主要非线性光学材料的性质 .....	57
3.1 二次谐波产生(倍频)系数 $d_{eff}$ .....	58
3.2 主折射系数, 包括色散 .....	61
3.3 光学透射波段 .....	64
3.4 光学损伤和完整性、硬度及化学稳定性 .....	64
3.5 位相匹配角或位相匹配曲面 .....	67
4. 物理化学关系 .....	78
4.1 不可约张量分解 .....	78
4.2 键电荷模型 .....	82

4.3 分子工程方法	87
5. 普查技术和新材料	97
5.1 实验方法	97
5.2 算法或文献法	99
6. 未来趋势	101
参考文献	104
<b>第三章 电光材料</b>	<b>109</b>
1. 折射率椭球与二次表示曲面	109
2. 张量系数的定义	111
2.1 线性电光效应	111
2.2 线性电光效应对频率的依赖性	112
2.3 二次电光效应	113
3. 容许为非零的诸张量系数的表	114
4. 晶体对称、晶体切割及折射率椭球畸变的例	120
5. 电光效应大小的数量级	121
6. 电光效应的物理起因	122
7. 电光材料的品质因数	123
8. 电光系数表	125
参考文献	130
<b>第四章 弹光材料</b>	<b>133</b>
1. 引论	133
2. 光弹效应	134
3. 声光材料	141
参考文献	146
<b>第五章 磁光材料</b>	<b>149</b>
1. 概述	149
2. 磁光效应的分类	151
2.1 法拉第旋转	151
2.2 圆偏振磁致二向色性	155
2.3 线偏振磁致双折射	157

2.4 双折射介质的法拉第旋转 .....	157
2.5 克尔效应 .....	159
参考文献 .....	168
译后记 .....	172

# 第一章 非线性介质中的 光学谐波产生

D. A. Kleinman

**提要** 本章着重讨论非线性光学的物理原理和基本理论, 而不是提供设计资料. 研究工作者需要关于理论的一个简要叙述以及比较丰富的文献索引, 非线性光学方面的专门工作者需要关于基本定义和方程的精确陈述, 本章就是为满足这些要求而编写的. 内容的深度介于大学教科书与现代研究文献的水平之间.

## 1. 引 论

激光最有意义的应用之一就是研究光与物质的非线性相互作用以及由之导致的光波之间的非线性相互作用 (Armstrong et al., 1962). 首次被观察到的这一类效应就是红宝石激光光束在石英中引起的二次谐波的产生 (简称为 SHG, 或称倍频效应, Franken et al., 1961). 这个效应由如下形式的电极化强度所导致:

$$P_2 = dE_1^2, \quad (1)$$

式中  $E_1$  表示频率为  $\omega_1$  的电场,  $P_2$  是非线性介质中频率为  $\omega_2 = 2\omega_1$  的电极化强度. (1) 式中有有效非线性系数  $d$  (或称非线性电极化率) 与介质的一个三阶物性张量相联系, 在此处这个张量用  $d$  记之, 将在第 4 节中给以精确定义. 另一个熟知的三阶张量是压电张量. 虽然张量  $d$  与压电效应之间在物



理上并无联系,但张量  $d$  与压电张量二者都是部分对称的三阶张量,这意味着晶体对称性对这两个张量的限制是相同的。这样,就只有压电晶体的  $d$  才不是零,而且各个晶类晶体张量  $d$  的非零分量,可以从相应压电张量分量的表中读出 (Nye, 1957)。张量  $d$  非零分量的量值大小与相应的压电张量毫无联系。(1)式中有有效倍频系数  $d$  的典型数值以绝对静电单位制表示是  $d \approx 10^{-9}$  cm/stat volt [厘米/(静电)伏],绝对静电单位制亦称 esu 制、cgs 制或高斯单位制。在固体物理中张量  $d$  的测量是很重要的。曾提出过好多种关于张量  $d$  的理论,其中数种将在第 6 节中讨论(也请参看第二章)。图 1 能够很好地说明倍频效应的实际意义;图中表示的实验布置是用于将 YAG: Nd 激光器的  $\lambda = 1.064\mu\text{m}$  输出借助非线性晶体铌酸钡钠 ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ) 转换为  $\lambda = 0.532\mu\text{m}$  的输出。转换得出的  $0.532\mu\text{m}$  输出与无非线性晶体时激光器的  $1.064\mu\text{m}$  输出相等 (Geusic et al., 1968), 转换效率在这个意义下为 100%。

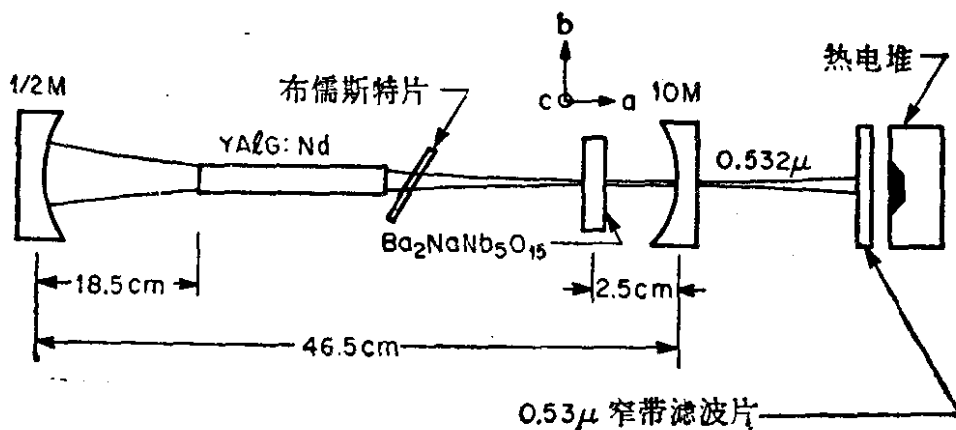


图 1 Geusic 等人(1968)所采用的布置法,在一个激光器中得到 100% 的倍频光

两个光束  $\omega_1, \omega_2 (\omega_1 \geq \omega_2)$  在非线性介质中迭加,就会产生频率为  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  和  $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2$  的极化场,它们具有如下形式:

$$P_{3,4} = 2dE_1E_2, \quad (2)$$

这称为光学(或参量)混频。若  $\omega_1$  是一个激光光束,  $\omega_2$  是一个微弱的有待检测的光信号, 而  $\omega_1 \gg \omega_2$ , 那末这个过程就称为频率向上转换(向上变频)。Miller 和 Nordland (1967) 首次报导了由红外至可见波段的向上变频, 他们采用的是 He-Ne 激光器的两条谱线:  $0.6328\mu\text{m}$  和  $3.3913\mu\text{m}$ , 用铌酸锂 ( $\text{LiNbO}_3$ ) 作非线性晶体。一般讲来, 如果三个波  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  和  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  在非线性介质中叠加, 每一个波就通过形式如(2)式所示的极化场与其它两个波发生耦合。这个过程称为三个波的参量相互作用。如果  $\omega_3$  是激光光束, 而系统在  $\omega_1$  或  $\omega_2$  或  $\omega_1$  与  $\omega_2$  有足够的反馈, 就会发生参量振荡, 参量振荡首次在  $\text{LiNbO}_3$  中观察到 (Giordmaine and Miller, 1965)。当  $\omega_1 = \omega_2$  时, 则由(2)式可以预期直流极化的出现, 称为光学整流, 曾在磷酸二氢铵 (ADP) 中观察到 (Bass et al., 1965)。

采用脉冲红宝石激光器, 首次在方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 中观察到光学三次谐波(简称为 THG, 或称三倍频, Terhune et al., 1962), 它是由形式如下的极化场所产生:

$$P_3 = CE_1^3. \quad (3)$$

(3)式中系数  $C$  是有效三次谐波产生系数, 它与介质的一个四阶物性张量相联系。这个四阶张量与张量  $d$  不同, 在各向同性介质中并不要求它为零。  $C$  的典型数值数量级为  $10^{-14}$  esu, 但在半导体中它可能大得多。在固体物理中  $C$  的测量也是很重要的。

本文将强调谐波产生的物理研究, 而不着重其器件应用或技术应用。在有关谐波产生的理解中, 基本上涉及两个物理问题, 即: (a) 各种材料的非线性系数, 它们的观测值与符号; (b) 介质中空间分布的极化源如何产生光。逻辑次序是首先考虑(b), 对电磁场采用麦克斯韦方程。由问题(b)的解可

以计算谐波强度或总功率, 表为激光强度、实验的某些几何特征以及非线性系数的函数。这样, 这些系数就可以用实验测定, 从而打开研究问题(a)的途径。

## 2. 极化波产生的谐波

二次谐波产生(SHG)和三次谐波产生(THG)二者(以及光学混频)均以考虑以下的极化场作为出发点:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(\mathbf{P}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}), \quad (4)$$

其波矢为  $\mathbf{k}$ , 频率为  $\omega$ , 复振幅为  $\mathbf{P}$ . 电场  $\mathbf{E}$  由如下非齐次波动方程, 以及介质表面的边界条件确定:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} - (\omega/c)^2 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{E} = 4\pi (\omega/c)^2 \mathbf{P}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (5)$$

方程(5)采用非合理化静电单位制(esu), 其中  $\boldsymbol{\varepsilon}$  表示电介常数张量. 介质中自由传播的光波满足齐次波动方程, 此方程系在(5)中置  $\mathbf{P}=0$  而得. 自由波具有以下形式:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}e^{i(\omega/c)n\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}} = \mathbf{E}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (6)$$

式中  $\mathbf{s}$  是传播方向上的单位矢量. 矢量  $\mathbf{E}$  的方向以及折射系数  $n = n(\omega, \mathbf{s})$  由下面的关系式决定 (Born and Wolf, 1959):

$$[n^2(\mathbf{1} - \mathbf{s}\mathbf{s}) - \boldsymbol{\varepsilon}] \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (7)$$

方程(5)有形式如下的一个特解:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}'e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (8)$$

$\mathbf{E}'$  由下面的方程(9)确定:

$$[n'^2(\mathbf{1} - \mathbf{s}_k\mathbf{s}_k) - \boldsymbol{\varepsilon}] \cdot \mathbf{E}' = 4\pi \mathbf{P}, \quad (9)$$

$n'$  表示极化波的有效折射系数, 由关系式  $\mathbf{k} = (\omega/c)n'\mathbf{s}_k$  定义. 要求得  $\mathbf{P}$  所产生的总场需要取  $\mathbf{E}'$  (通称为强迫波), 然后加上一个适当的自由波  $\mathbf{E}$ , 使之在介质表面满足边界条件 (Kleinman, 1962a).

与强迫波  $n's_k$  耦合的自由波传播方向  $\mathbf{s}$  由折射率曲面  $n(\omega, \mathbf{s})$  完全确定. 这个曲面示于图 2 中, 图中绘出单轴晶体寻常光线(o)与非常光线(e)的折射率曲面, 由晶体表面上一点出发, 其光轴  $OA$  倾斜成任意角. 一般情况下  $n's_k$  并不落在这两个曲面的任一个上. 在一个法线方向为  $\mathbf{N}$  的平面边界上发生耦合的诸平面波其波矢的切向分量必须相等. 这一要求给出了 Snell 定律的矢量形式:

$$n's_k \times \mathbf{N} = n\mathbf{s} \times \mathbf{N} = \mathbf{s}_R \times \mathbf{N}, \quad (10)$$

式中  $\mathbf{s}_R$  是介质外面的波的方向, 这波称为反射波. 边界条件是: 在表面上  $\mathbf{E}$  和  $\mathbf{H} = i(c/\omega)\nabla \times \mathbf{E}$  的切向分量必须连续. Kleinman (1962a) 曾对一般的各向异性非线性介质得出关

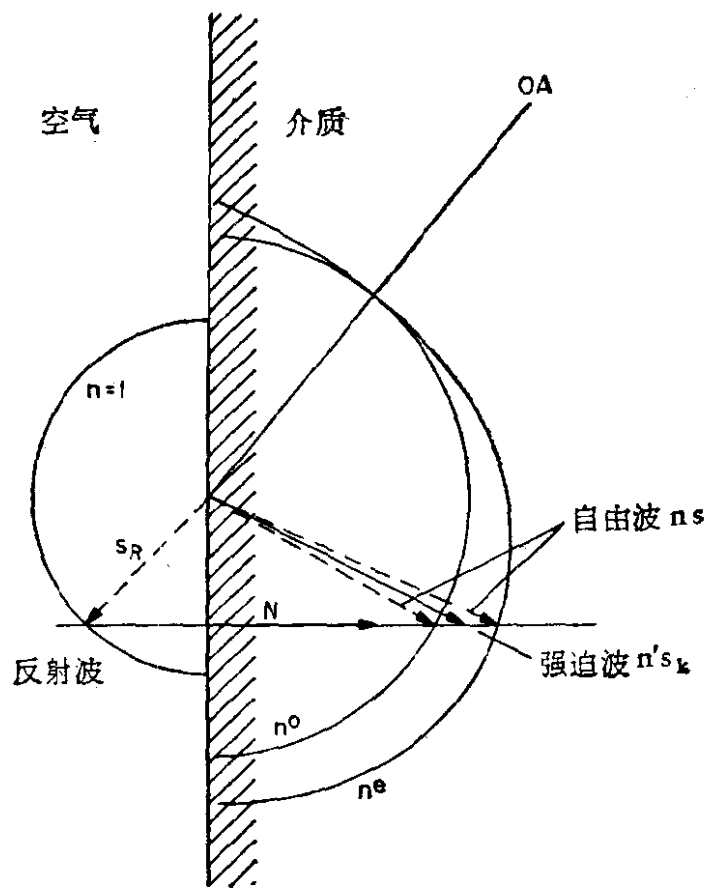


图 2 单轴晶的折射率曲面  $n^o$  和  $n^e$ , 以及几何构图表示 (10) 式如何决定与一给定强迫波耦合的自由波

于两个自由波的振幅  $E$  及反射波振幅  $E_R$  的形式矢量解, 以给定的强迫波振幅  $E'$  表之.

如果假定非线性介质是各向同性的, 则解可以化为一种与人所熟知关于光折射和反射的 Fresnel 公式完全相似的形式 (参看 Born and Wolf, 1959). 一个各向同性介质只有一个折射系数  $n(\omega)$ , 也只有一个自由波  $E$ . 如果垂直分量 ( $\perp$ ) 与平行分量 ( $\parallel$ ) 以及诸角均如图 3 中所定义, 则谐波产生的 Fresnel 公式是

$$\begin{aligned} E_{\perp} &= -E'_{\perp} (n' \cos \theta_K + \cos \theta_R) / (\cos \theta_R + n \cos \theta_S) \\ E_{\parallel} &= -[E'_{\parallel} (\cos \theta_K + n' \cos \theta_R) + E'_1 \sin \theta_K] / (n \cos \theta_R \\ &\quad + \cos \theta_S) \\ E_{R\perp} &= E'_{\perp} (n \cos \theta_S - n' \cos \theta_K) / (\cos \theta_R + n \cos \theta_S) \\ E_{R\parallel} &= [E'_{\parallel} (n' \cos \theta_S - n \cos \theta_K) - E'_1 n \sin \theta_K] / (n \cos \theta_R \\ &\quad + \cos \theta_S). \end{aligned} \quad (11)$$

而 Snell 定律是

$$n' \sin \theta_K = n \sin \theta_S = \sin \theta_R. \quad (12)$$

各向同性介质中的强迫波是

$$E'_{\perp} = 4\pi (n'^2 - n^2)^{-1} P_{\perp}, \quad (13)$$

$$E'_{\parallel} = 4\pi (n'^2 - n^2)^{-1} P_{\parallel}, \quad (14)$$

$$E'_1 = -4\pi n^{-2} P_1. \quad (15)$$

Bloembergen 和 Pershan (1962) 非常细致地讨论了这些解. 如果引用复值的角, 这些方程对于吸收介质在形式上也将是成立的. 如果强迫波是由一单个激光光束所产生的 (例如二倍频或三倍频, 但光学混频情况就并非如此), 那末有效折射率  $n'$  正好是激光光束的折射率, 在二次谐波产生中是  $n\left(\frac{1}{2}\omega\right)$ . 图 3 示出激光光束, 入射角为  $\theta_i$ , 由 Snell 定律可知谐波反射是镜面式的, 即  $\theta_R = \theta_i$ . 反射波可以写为以下形式:



波强度对于角度的依赖关系及 Brewster 角:

$$E_{R1} = 0, \theta_K + \theta_S + \alpha = \pi. \quad (17)$$

Chang 和 Bloembergen (1966) 曾在各向同性晶体 GaAs 中用实验验证了这些关系. Bloembergen 和 Lee (1967) 用实验研究了激光光束由光密介质入射并在表面发生全反射的情况, 对理论进行验证. 当以全反射临界角入射时反射谐波增大.

在某些条件下, 强迫波  $E'$  与自由波  $E$  实际上可以分离. 如果介质对于激光是透明的, 但对谐波强烈吸收, 则在入射表面上会产生自由波, 而在介质内部被吸收. 不论介质多厚, 强迫波也将出现, 它应导致谐波产生. Giordmaine 和 Renzapis (1967) 用了一个具有非平行表面(楔形)的样品, 观察到上述两种波. 如果  $n' \neq n$ , 则当两个波都是垂直入射时, 由于折射不同, 它们应以不同角度离开出射面.

通常观察到的谐波波场是强迫波与自由波之和(干涉):

$$E(\mathbf{r})_{\perp} = E'_{\perp} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} + E_{\perp} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (18)$$

为简单起见, 考虑垂直入射情况:  $\theta_K = \theta_S = \theta_R = 0$ , 自表面至一点  $\mathbf{r}$  的距离以  $z$  表之, 则

$$E(z)_{\perp} = E'_{\perp} e^{ikz} [e^{i\Delta Kz} - (n'+1)/(n+1)], \quad (19)$$

其中  $\Delta K \equiv K - k = (\omega/c)(n' - n)$ . 当  $n' \rightarrow n$ , 即在所谓位相匹配条件下,  $E'$  成为无限, 但  $E(z)$  与反射波仍保持有限. 如  $\Delta n \equiv n' - n \ll n$ , 则有

$$E(z)_{\perp} = i(2\pi\omega/nc)P_{\perp}zg(i\Delta Kz)e^{iKz} + E_{R1}e^{ikz}, \quad (20)$$

式中

$$g(x) \equiv (1 - e^{-x})/x, \quad (21)$$

在垂直入射时

$$E_{R1} = -2\pi P_{\perp}/(n+n^2). \quad (22)$$

在匹配条件下,  $\Delta K = 0$ ,  $g = 1$ , (20) 式中第一项随  $z$  线性增大, 在一个波长的几分之一内就超过第二项. 相干长度通常

定义为

$$2l_c \equiv 2\pi / \Delta K = 2\pi c / \omega \Delta n = \lambda [(n'/n) - 1]^{-1}, \quad (23)$$

式中  $\lambda$  是谐频波在介质中的波长。如  $l_c \gg \lambda$ , 则(20)式中的第二项可以略去。这样, 强度就可以表示为

$$\begin{aligned} S(z) &= (nc/8\pi) |E(z)|^2 \\ &= 4(\omega^2/2\pi nc) P_0^2 l_c^2 \sin^2(\pi z/2l_c), \end{aligned} \quad (24)$$

式中  $P_0$  是极化强度的有效分量。如果  $z$  表示沿  $s$  的距离, 则偏离垂直入射时(24)式也能成立。对于一个一般的各向异性介质, 如果自由波之一是接近于匹配的, 而  $P_0$  是  $\mathbf{P}$  在这个波的  $\mathbf{E}$  的方向上的分量, 则(24)式也近似成立 (Kleinman, 1962a)。

图4表示  $S(z)$  的振荡特性, 图线分别相应于  $l_c$  的几个数

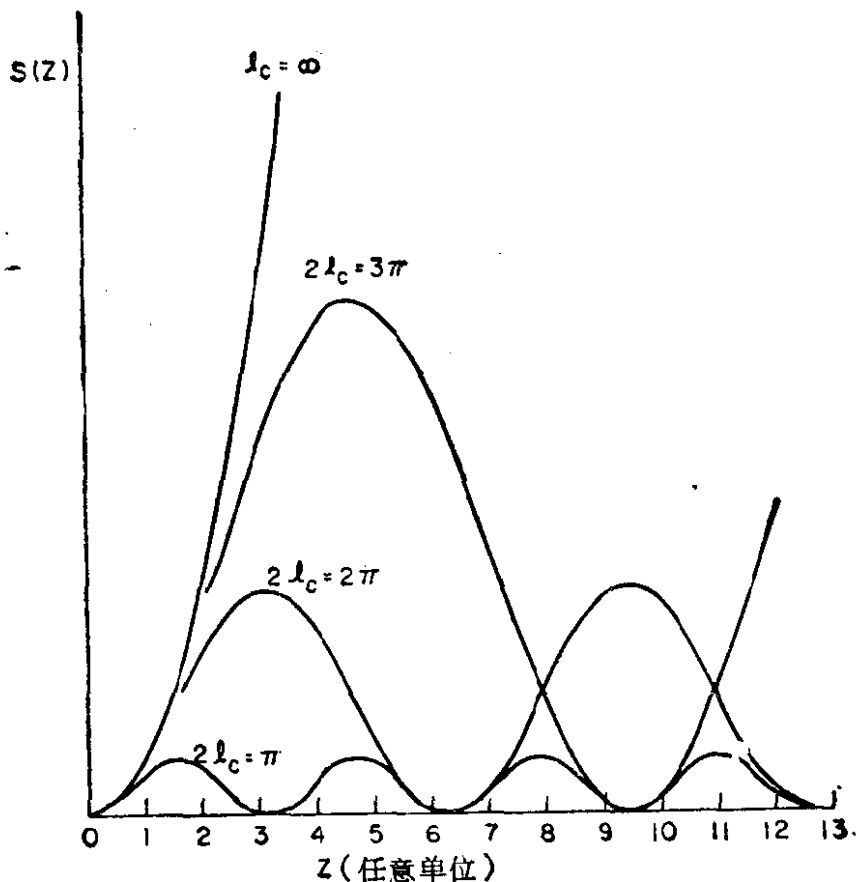


图4 二次谐波强度(24), 作为由表面算起的距离  $z$  的函数, 各图线相应于相干长度  $l_c$  不同数值(表为与  $z$  相同的任意单位)



值。在石英平片的二次谐波产生中，通过改变入射角而改变光程长度，首次在实验上观察到  $S(z)$  的振荡特性 (Maker et al., 1962)。由  $S(z)$  图线上诸极大值之间的间距可以确定  $l_0$ ，而由强度极大值可以确定有效倍频系数。如令  $P_0$  等于(1)式给出的  $P_2$ ，则(24)式成为

$$S_2(z) = S_1^2 (128\pi\omega^2/n^3c^3)d^2l_0^2 \sin^2(\pi z/2l_0), \quad (25)$$

式中  $S_2$  和  $S_1$  分别表示谐频光束与激光光束在介质中的强度。反射谐波(22)也能用来确定  $d$ ，这样做的优点是不需要关于  $l_0$  的资料，缺点是反射强度太低。

将(25)式表为 mks 单位制有时是方便的，但由于所报导  $d$  的数值几乎完全是采用(非合理化)静电单位制(esu)，所以易于发生混淆。避免混淆的最简便方法是在写出(25)式时引用一个相对倍频系数  $d_r$ ：

$$d_r \equiv d/d_{36}(\text{KDP}), \quad (26)$$

用 KDP (磷酸二氢钾) 的  $d_{36} = 1.5 \times 10^{-9}$  esu 作为标准。这样，如  $S$  表为  $\text{W}/\text{m}^2$  (瓦/米<sup>2</sup>)，则

$$S_2 = 1.19 \times 10^{-21} n^{-3} S_1^2 d_r^2 (2l_0/\lambda_L)^2 \sin^2(\pi z/2l_0), \quad (27)$$

式中  $\lambda_L = c/\nu_L$  表示激光光束在空气中的波长。

### 3. 位相匹配与有效倍频系数

有效的谐波产生要求  $l_0$  必须大于非线性晶体的长度。这一点首次在 KDP (一种负双折射晶体) 中作出演示，实验是用红宝石激光光束偏振化为一个寻常光波来产生作为非常光波的二次谐波 (Giordmaine, 1962; Maker et al., 1962)。寻常波折射率  $n^o(\omega)$  仅仅依赖于频率，而非常波折射率  $n^e(\omega, \theta)$  还要依赖于  $\mathbf{s}$  与光轴之间的夹角  $\theta$ 。正或负单轴晶中二次谐波产生的位相匹配由下列关系之一定义：