

大尺寸磷酸二氢钾晶体的折射率均一性研究*

朱胜军 王圣来[†] 刘琳 王端良 李伟东 黄萍萍 许心光

(山东大学晶体材料研究所, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2013年12月6日收到; 2014年2月11日收到修改稿)

采用德国 Trioptics 公司生产的新一代全自动高精度折射率测量仪, 测量了磷酸二氢钾 (KDP) 晶体不同部位的样品位于近紫外到近红外波段 (0.253—1.530 μm) 内 12 个不同波长处的折射率, 测量精度达到 10^{-6} 量级. 结果表明, 大尺寸 KDP 晶体不同部位样品的折射率存在不均一性, 靠近晶体恢复区的样品折射率小于晶体锥头区的样品折射率, 偏差在 10^{-5} — 10^{-4} 量级. 研究发现, 这种折射率不均一性与晶体不同部位的结晶质量存在差异有关. 另外, 将测量数据与其他文献中的数据进行对比. 结果显示, 所测试的样品数、波段宽度、测量点数量以及数据的精度均超过其他文献, 结合测试条件分析了不同文献数据存在差异的原因. 最后, 使用最小二乘法拟合得到了 KDP 晶体较为可靠的 Sellmeier 方程.

关键词: 磷酸二氢钾, 折射率, 均一性, Sellmeier 方程**PACS:** 77.84.Fa, 78.20.Ci, 02.60.Ed**DOI:** 10.7498/aps.63.107701

1 引言

大尺寸、高质量的磷酸二氢钾 (KDP) 晶体是目前惟一可用于惯性约束核聚变 (ICF) 工程的非线性光学材料^[1,2]. 在 ICF 装置中, KDP 晶体被用于制作二倍频器件^[3,4]. 非线性材料的折射率是制备上转换器件的必备数据, 根据在不同波长条件下材料的折射率可计算出相位匹配角和折返波长等非线性光学参数. KDP 晶体的折射率数据主要是在上个世纪由国外学者测量获得的^[5-8], 测试精度普遍较低 (10^{-3} — 10^{-4} 量级), 测试的波长范围较窄, 选取的测量点数量较少, 而且不同学者测得的数据存在差异. 另一方面, 非线性材料折射率不均一会导致光束波前畸变和光束去极化, 从而影响非线性材料的光学应用^[9]. 对于传统降温法生长的大尺寸 KDP 晶体, 生长时间长 (1—2 年), 生长条件变化大, 在不同生长部位样品的折射率是否能够保持均匀一致的问题尚缺乏研究. 因此, 对取自大尺寸 KDP 晶体不同部位的样品折射率进行宽波段多波

长的精确测量是非常有意义的.

基于本实验室生长的大尺寸 KDP 晶体, 采用德国 Trioptics 公司生产的新一代全自动高精度折射率测量仪, 测量了不同生长部位的样品位于近紫外到近红外波段 (0.253—1.530 μm) 内 12 个不同波长处的折射率, 测量精度达到 10^{-6} 量级. 分别对比了取自 KDP 晶体不同部位的样品折射率数据以及不同文献报道的折射率数据, 结合晶体的生长条件和测试条件分析了数据存在差异的原因, 并拟合得到了 KDP 晶体的 Sellmeier 方程.

2 实验

2.1 样品制备

利用传统降温法生长了大尺寸的 KDP 晶体, 生长周期为 18 个月, 图 1 给出了正在生长的晶体照片. 图 2 所示为晶体取样的位置, 从靠近晶体恢复区到锥头区的三个不同部位的透明无宏观缺陷处分别选取样品. 将样品加工为上底面和下底面均为

* 国家自然科学基金 (批准号: 50721002) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: slwang67@sdu.edu.cn

(001)面的直角三角体, 侧边长度和底面厚度均约为10 mm, 顶角约为20°, 如图3所示. 样品加工的直角精度为±1', 晶轴定向误差小于30'', 两通光面抛光, 平面度为十分之一波长, 光洁度为光学加工三级.

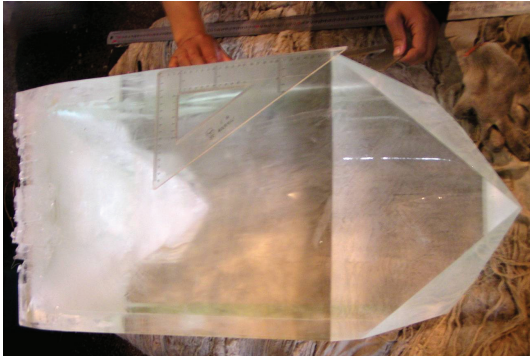


图1 传统降温法生长的大尺寸KDP晶体照片

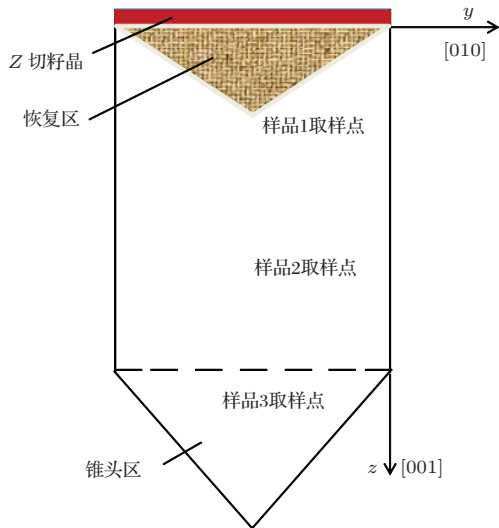


图2 晶体取样位置示意图

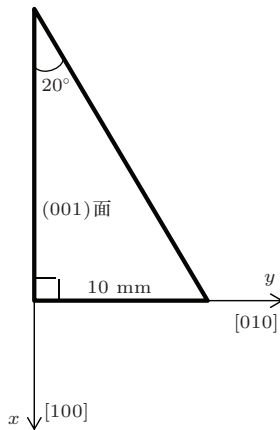


图3 加工后样品的侧视图

2.2 测试原理

样品的折射率测试采用德国 Trioptics 公司生产的 UV-VIS-IR 3-12 型全自动高精度折射率测量仪, 在紫外波段、可见光波段、近红外波段处的测量精度分别为 $\pm 3 \times 10^{-6}$, $\pm 2 \times 10^{-6}$, $\pm 5 \times 10^{-6}$. 在超净实验室内进行测量, 温度保持为 20.0 °C, 温度波动为 ± 0.2 °C, 安装除湿设备以防止晶体的潮解. 测试原理如图4所示, 入射光线垂直入射在样品 AB 面上, 经样品折射后, 折射光线从 AC 面射出. 只要测出入射光线、折射光线、法线的位置角度, 就能确定顶角 α 和折射角 φ , 然后根据折射率公式计算折射率 n ,

$$n = \frac{\sin \varphi}{\sin \alpha}$$

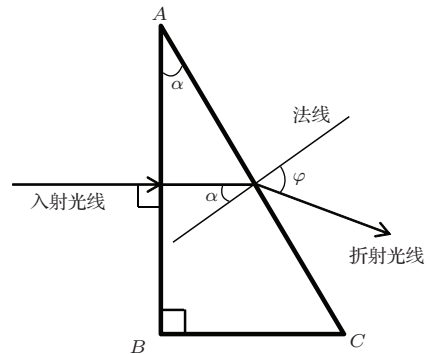


图4 测试原理示意图

3 结果及讨论

3.1 不同部位样品的折射率对比

KDP 晶体为负单轴晶, $n_x = n_y = n_o$, $n_z = n_e$, $n_o > n_e$, 其中, n_x, n_y, n_z 为主轴折射率, n_o 为寻常光线折射率, n_e 为非寻常光线折射率. KDP 晶体样品的折射率 n_o 和 n_e 的测试数据以及各自数据的最大偏差 Δn_{\max} 分别列于表1和表2. 由表1和表2所列的数据可知: 同一实验条件下, 取自大尺寸 KDP 晶体不同部位的样品折射率存在不均一性; 从样品1到样品3, KDP 晶体在同一波长处的 n_o 和 n_e 均呈现递增趋势, 离恢复区越远的样品折射率越大; 短波长条件下, 不同部位样品的折射率差值较大, 而在长波长条件下, 不同部位样品的折射率差值稍小; 不同部位样品的折射率差值的波动范围介于 10^{-4} — 10^{-3} 量级之间.

表1 KDP 样品折射率 n_o 的测试数据及其最大偏差 Δn_{max}

波长/ μm	样品 1	样品 2	样品 3	Δn_{max}
0.25365	1.5665313	1.5671991	1.5677137	0.001182
0.31257	1.5412999	1.5419262	1.5425471	0.001247
0.36501	1.5292914	1.5298031	1.5299135	0.000622
0.40466	1.5234170	1.5239142	1.5240253	0.000608
0.43583	1.5198447	1.5203517	1.5204772	0.000633
0.54608	1.5115268	1.5120155	1.5121520	0.000625
0.58756	1.5093663	1.5097394	1.5099081	0.000542
0.70652	1.5045333	1.5049123	1.5050912	0.000558
0.76819	1.5024595	1.5029447	1.5030368	0.000577
0.85211	1.4999131	1.5004297	1.5004879	0.000575
1.01398	1.4956585	1.4960346	1.4962621	0.000604
1.52958	1.4794962	1.4796091	1.4802305	0.000734

表2 KDP 样品折射率 n_e 的测试数据及其最大偏差 Δn_{max}

波长/ μm	样品 1	样品 2	样品 3	Δn_{max}
0.25365	1.5160433	1.5166966	1.5171486	0.001105
0.31257	1.4944697	1.4950745	1.4956273	0.001158
0.36501	1.4842269	1.4847237	1.4848332	0.000606
0.40466	1.4793364	1.4797895	1.4799108	0.000574
0.43583	1.4763832	1.4768418	1.4769880	0.000605
0.54608	1.4698102	1.4702651	1.4703858	0.000576
0.58756	1.4682336	1.4685747	1.4687314	0.000498
0.70652	1.4649940	1.4654605	1.4654958	0.000502
0.76819	1.4637635	1.4642506	1.4643015	0.000538
0.85211	1.4624176	1.4628936	1.4629428	0.000525
1.01398	1.4607529	1.4610745	1.4612380	0.000485
1.52958	1.4555670	1.4557997	1.4560584	0.000491

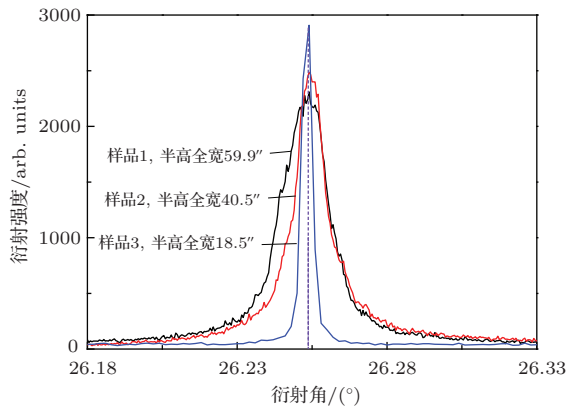


图5 KDP 晶体 (001) 面的双晶高分辨摇摆曲线

我们认为, 大尺寸KDP 晶体的折射率不均一性与晶体不同部位的结晶质量存在差异有关. 利用传统降温法生长大尺寸KDP 单晶时, 通常采用Z切籽晶, 生长初期籽晶有成帽恢复过程, 晶体的恢复区是多晶密集区, 呈白色不透明状, 存在大量的母液包藏、位错等缺陷并产生较大的内应力. 在生长过程中晶体逐渐由多晶区向单晶区转变, 与此同时存在于恢复区的大量缺陷会向后生长并随晶体延伸^[10], 内应力也会相应传递^[11]. 越靠近恢复区的部分受到的影响越大, 晶格畸变越严重, 晶体结

晶质量越差, 而越靠近锥头区的部分受到的影响越小, 晶格完整性越好. 我们采用 D5005 型高分辨 X 射线衍射仪测量样品 (001) 面的摇摆曲线 (图 5), 以验证上述思路的正确性. 从图 5 可以看出, 从样品 1 到样品 3, 样品 (001) 面衍射峰的半高全宽逐渐减小, 衍射峰强度逐渐增大. 这证实了靠近晶体恢复区的样品晶格完整性相对较差, 而锥头区的样品结晶质量更好. 这可能是导致从样品 1 到样品 3 晶体折射率递增的原因.

3.2 与现有文献数据的对比

我们计算了样品 1、样品 2 和样品 3 的折射率 n_o 和 n_e 的平均值, 并与文献 [5—8] 的数据进行了对比, 结果列于表 3 和表 4. 由表 3 和表 4 所列的数据可知: 不同文献中的折射率数据存在差异, 波动范围在 10^{-4} 量级内; 本文所获得的折射率数据精度高于其他文献中的折射率数据精度, 本文测试结果比其他文献中的折射率数据稍微偏大, 差值也在

10^{-4} 量级. 根据 Phillips^[6] 的研究结果可知, 当温度下降 5°C 时, KDP 折射率大约升高 10^{-4} 量级, 测试温度 T 的不同可能是导致不同文献中的折射率数据存在差异的原因.

3.3 KDP 晶体的 Sellmeier 方程

KDP 晶体的 Sellmeier 方程可以表示为

$$n^2 = A + (B\lambda^2)/(\lambda^2 - C) + D/(\lambda^2 - E),$$

式中, λ 为波长, 单位为 μm ; A, B, C, D, E 为系数. 利用表 3 和表 4 所列的本文折射率平均值数据进行最小二乘法拟合, 得到了 KDP 晶体 Sellmeier 方程的系数, 拟合曲线如图 6 所示, 拟合系数列于表 5.

从图 6 可以看出, 两条拟合曲线的拟合优度分别为 0.99998 和 0.99999, 这说明拟合曲线与测量值符合得很好, 拟合方程较为可靠. 利用本文 KDP 晶体的 Sellmeier 方程能够直接计算出其他波长条件下晶体的折射率.

表 3 KDP 晶体折射率 n_o 的测试结果对比

波长/ μm	本文 ($T = 20^\circ\text{C}$)	文献 [5] ($T = 24.8^\circ\text{C}$)	文献 [6] ($T = 24.9^\circ\text{C}$)	文献 [7] ($T = 26.9^\circ\text{C}$)	文献 [8] ($T = 33.0^\circ\text{C}$)
0.25365	1.5671480	1.56631	—	—	—
0.31257	1.5419244	1.54117	—	—	—
0.36501	1.5296693	1.52932	—	—	—
0.40466	1.5237855	1.52341	1.5235	—	1.52322
0.43583	1.5202245	1.51990	1.5200	1.5202	1.51963
0.54608	1.5118981	1.52152	1.5117	1.5120	1.51137
0.85211	1.5002769	—	—	—	1.49975
1.01398	1.4959851	1.49535	—	—	—

表 4 KDP 晶体折射率 n_e 的测试结果对比

波长/ μm	本文 ($T = 20^\circ\text{C}$)	文献 [5] ($T = 24.8^\circ\text{C}$)	文献 [6] ($T = 24.9^\circ\text{C}$)	文献 [7] ($T = 26.9^\circ\text{C}$)	文献 [8] ($T = 33.0^\circ\text{C}$)
0.25365	1.5166295	1.51586	—	—	—
0.31257	1.4950572	1.49434	—	—	—
0.36501	1.4845946	1.48432	—	—	—
0.40466	1.4796789	1.47927	1.4795	—	1.47925
0.43583	1.4767377	1.47640	1.4766	1.4770	1.47635
0.54608	1.4701537	1.46982	1.4700	1.4702	1.46983
0.85211	1.4627513	—	—	—	1.46230
1.01398	1.4610218	1.46041	—	—	—

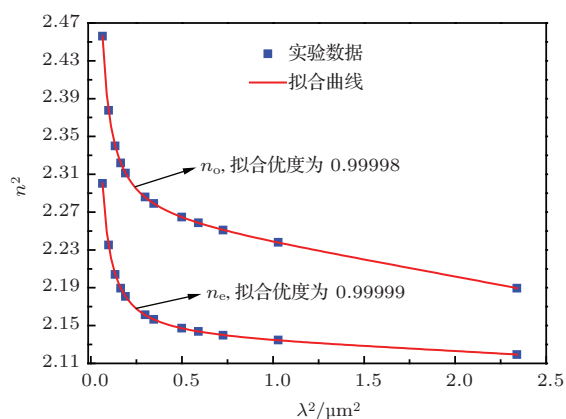


图6 KDP 晶体 Sellmeier 方程的拟合曲线

表5 KDP 晶体 Sellmeier 方程的相关拟合系数

拟合系数	A	B	C	D	E
n_o	2.25698	0.57611	21.06838	0.01059	0.01160
n_e	2.13118	0.03570	7.93209	0.00904	0.01095

4 结 论

利用本实验室生长的大尺寸KDP晶体, 本文精确测量了位于近紫外到近红外波段内的12个不同波长处晶体的折射率, 从而获得了国产KDP晶体的第一手光学资料. 拟合得到了KDP晶体较为可靠的折射率 Sellmeier 方程, 利用此方程能够方便地计算出其他波长处的折射率, 从而可精确地计算出晶体的相位匹配角等非线性应用数据. 大尺

寸KDP晶体不同部位的样品折射率存在不均一性, 靠近晶体恢复区的样品折射率较小, 靠近晶体锥头区的样品折射率较大, 波动范围介于 10^{-4} — 10^{-3} 量级之间, 此种折射率不均一性与晶体不同部位的结晶质量存在差异有关. 如何消除这种折射率不均一性尚需做进一步研究.

感谢山东大学张翔博士在实验方面的帮助和有益讨论.

参考文献

- [1] Rhodes M A, Woods B, De Yoreo J J, Roberts D, Atherton L J 1995 *Appl. Opt.* **34** 5312
- [2] Chen M J, Cheng J, Li M Q, Xiao Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 64212
- [3] De Yoreo J J, Burnham A K, Whitman P K 2002 *Int. Mater. Rev.* **47** 113
- [4] Liu C S, Kioussis N 2004 *Physics* **33** 9 (in Chinese) [刘长松, Kioussis N 2004 *物理* **33** 9]
- [5] Zernike F 1964 *J. Opt. Soc. Am.* **54** 1215
- [6] Philips R A 1966 *J. Opt. Soc. Am.* **56** 629
- [7] Yamazaki M, Ogawa T 1966 *J. Opt. Soc. Am.* **56** 1407
- [8] Kirby K W, Deshazer L G 1987 *J. Opt. Soc. Am. B* **4** 1072
- [9] De Yoreo J J, Woods B W 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 7780
- [10] Sun Y, Wang S L, Gu Q T, Xu X G, Ding J X, Liu W J, Liu G X, Zhu S J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 210203 (in Chinese) [孙云, 王圣来, 顾庆天, 许心光, 丁建旭, 刘文洁, 刘光霞, 朱胜军 2012 *物理学报* **61** 210203]
- [11] Chen J C, Huang Y S, Wei P C 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 377 (in Chinese) [陈金长, 黄伊森, 魏培才 1985 *物理学报* **34** 377]

Refractive index homogeneity of large scale potassium dihydrogen phosphate crystal*

Zhu Sheng-Jun Wang Sheng-Lai[†] Liu Lin Wang Duan-Liang
Li Wei-Dong Huang Ping-Ping Xu Xin-Guang

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 6 December 2013; revised manuscript received 11 February 2014)

Abstract

By using a traditional temperature reduction method, a large scale potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal is prepared. The refractive indices of different parts of this as-grown crystal are measured at 12 wavelengths between 0.253 and 1.530 μm by using the new generation measuring instrument with an accuracy of 10^{-6} . The measurement results show that refractive indices are inhomogenous in different parts of the large scale KDP crystal. The refractive index of the selected part close to the recovery area of crystal is smaller than that of selected part far from the recovery area. The deviation is on the order of 10^{-5} – 10^{-4} . The refractive index inhomogeneity is related to the difference in crystalline quality among different parts in large KDP crystal. Furthermore, our measured data are compared with those in the literature published previously and the difference between them is analyzed. Meanwhile, by using root mean square method, numerical fitting to Sellmeier equation is conducted.

Keywords: potassium dihydrogen phosphate, refractive index, homogeneity, Sellmeier equation

PACS: 77.84.Fa, 78.20.Ci, 02.60.Ed

DOI: [10.7498/aps.63.107701](https://doi.org/10.7498/aps.63.107701)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50721002).

[†] Corresponding author. E-mail: slwang67@sdu.edu.cn