

SrWO₄ 晶体的紫外受激拉曼散射

王正平¹, 胡大伟^{1,2}, 张怀金¹, 许心光¹, 王继扬¹, 邵宗书¹

(山东大学 1. 晶体材料国家重点实验室; 2. 国防科学技术研究院, 济南 250100)

摘要: 使用提拉法生长了高光学质量的 SrWO₄ 晶体, 尺寸为 $\phi 22\text{mm} \times 40\text{mm}$, 重 72.3g. 测量了 SrWO₄ 晶体的透过光谱, 其短波截止边为 263nm, 长波截止边大于 3200nm, 因此可在较宽波长范围内实现拉曼频移. 采用无腔的单次通过方式, 在 SrWO₄ 晶体中实现了紫外光激发的受激拉曼散射. 当抽运光为 355nm 皮秒激光脉冲时获得了 3 级斯托克斯谱线 (366.44, 379.25, 392.98nm), 其中一级斯托克斯线的抽运阈值仅为 169.76MW/cm², 相应的拉曼增益高达 49.09cm/GW. 实验表明, SrWO₄ 具有透光波段宽、抗光损伤能力强、拉曼阈值低、增益系数大等优点, 在紫外激光的拉曼变频方面表现出良好应用前景.

关键词: 受激拉曼散射; 增益系数; SrWO₄ 晶体; 紫外激光

中图分类号: O437

文献标识码: A

Ultra-violet Stimulated Raman Scattering of SrWO₄ Crystal

WANG Zheng-Ping¹, HU Da-Wei^{1,2}, ZHANG Huai-Jin¹,

XU Xin-Guang¹, WANG Ji-Yang¹, SHAO Zong-Shu¹

(1. State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Institute of Science Technology for National Defence, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: SrWO₄ crystal with high optical quality was grown by Czochralski pulling method. The crystal sizes reached $\phi 22\text{mm} \times 40\text{mm}$, and the weight was 72.3g. The transmittance range of SrWO₄ crystal was measured to be 263–3200nm. By the single-pass configuration, ultra-violet stimulated Raman scattering (SRS) of SrWO₄ crystal was realized. When the pump source was a 355nm pico-seconds laser, three Stokes lines (366.44, 379.25, 392.98nm) were obtained. The pump threshold of the first Stokes line was only 169.76MW/cm², and the corresponding Raman gain was 49.09cm/GW. The results show that SrWO₄ crystal possesses many advantages such as wide transmittance spectrum, high optical damage threshold, low Raman pump threshold, and large gain coefficient, so the material will have good applications in Raman frequency shifting of ultra-violet laser.

Key words: stimulated Raman scattering; gain coefficient; SrWO₄ crystal; ultra-violet laser

受激拉曼散射是获得新波段激光的有效手段. 利用固体拉曼激光技术, 可以发展新型的黄、橙光激光以及 1.5 μm 人眼安全激光^[1,2], 这些光源在军事、医疗、显示、遥感、海洋探测等领域有广泛需求, 是近年来非常活跃的研究方向. 自上世纪 80 年代以来, 由于 Ba(NO₃)₂、BaWO₄、YVO₄、GdVO₄ 等硝酸盐、钨酸盐、钽酸盐高拉曼增益固体材料的发现以及固体激发光源的商品化, 使固体拉曼激光技术有了显著进展^[3-10]. SrWO₄ 晶体具有不潮解、热机械性能好、透光波段宽、抗光损伤、拉曼散射强度高、谱线窄等特点,

掺入 Nd³⁺ 离子后还可具有激光与拉曼两种性能结合的自拉曼特性, 是一种优良的拉曼介质^[11-14]. 该晶体可用提拉法生长, 生长周期短, 易于获得大尺寸高质量的单晶. 采用定向籽晶, 沿着拉曼激光器所需要的样品方向生长, 可以节约原料, 降低成本. SrWO₄ 晶体的这些特点使其在拉曼激光器的应用中有较强的竞争优势, 成为近年来国内外研究的热点. 受激拉曼散射的理论和实验均表明, 材料的增益系数随激发波长的增加迅速降低, 因此短波抽运产生新波段拉曼激光通常具有增益大、阈值低、转换效率高等良好特性, 是

受激拉曼散射不可忽视的研究方向. 2002年, Cerny等曾对 BaWO_4 的 355nm 抽运情况做过研究, 获得了一级 Stokes 光(367nm), 转换效率约为 20%^[15, 16]. 本工作利用单次通过方式检验了 SrWO_4 晶体紫外光激发的受激拉曼散射特性, 对散射光谱、抽运阈值、拉曼增益、转换效率等参数进行了测量.

1 晶体生长

SrWO_4 晶体为同成分一致熔融化合物, 并且在其熔点至室温之间没有相变, 因此可采用提拉法进行生长. 生长 SrWO_4 晶体的设备为 JTL-400 型人工晶体生长炉, 提速为 0.3 ~ 10.0mm/h, 转速为 0 ~ 50r/min. 加热装置采用 KGPF25-0.3-2.5A 型中频加热电源, 加热频率可达 2.5kHz. 生长控温设备为 EURO THERM818, 精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$. 盛装熔体的容器为 $\phi 66\text{mm} \times 40\text{mm}$ Ir 坩埚, 可容纳 350g 左右的熔体. 经过缩径、放肩、等径、收尾、降温等生长工艺, 获得了沿 a 轴生长的大尺寸 SrWO_4 单晶, 如图 1 所示. 晶体无宏观缺陷、均匀无色透明, 尺寸为 $\phi 22\text{mm} \times 40\text{mm}$, 重 72.3g. 将晶体置于 10mW 的 He-Ne 激光器下照射, 未发现散射颗粒, 说明所生长 SrWO_4 单晶具有良好的光学质量.

2 基本性质的测量

利用 X 射线粉末衍射图以及 Dicvolgv 程序计算出 SrWO_4 晶体的晶胞参数为 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 0.54078\text{nm}$, $c = 1.19316\text{nm}$; 利用浮力法测得 SrWO_4 晶体的密度为 $6.356\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 采用莫氏硬度计测得 SrWO_4 晶体的硬度约为 4.5; 采用 V 型棱镜法测得 SrWO_4 晶体在汞灯 e 线 (546.1nm) 下的折射率为 $n_o = 1.8696$, $n_e = 1.8651$; 热导率的测试结果为 a 轴方向 $3.133\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, c 轴方向 $2.948\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. 对于 532nm, 35ps 的激光脉冲 SrWO_4 晶体的光损伤阈值高于 $4\text{GW}/\text{cm}^2$, 相同实验条件下测得 YVO_4 晶体的光



图 1 沿 a 轴生长的 SrWO_4 单晶

Fig. 1 SrWO_4 single crystal grown along a -axis direction

损伤阈值约为 $2\text{GW}/\text{cm}^2$. 利用分光光度计测量了 SrWO_4 晶体的室温透过光谱, 如图 2 所示. SrWO_4 晶体的透过短波限为 263nm, 长波限大于 3200nm, 因此可在较宽波长范围内实现拉曼频移. 经测试, YVO_4 晶体的短波截止边位于 350nm, 与 YVO_4 相比 SrWO_4 晶体较短的截止边(263nm)使其更适于紫外波段的拉曼变频.

3 实验装置

激光光源为美国 Continuum 公司生产的 PY61C 型 Nd:YAG 锁模激光器, 输出波长 1064nm、脉冲宽度 40ps、重复频率 10Hz. 实验方法为单次通过方式. SHG 为 KTP 倍频晶体, 使通过它的光变为 532nm; THG 为 YCOB 三倍频晶体, 对 1064 与 532nm 激光进行和频, 输出 355nm 激光的脉冲宽度约为 30ps; M1 为对 1064 和 532nm 吸收、对 355nm 高透的滤色片; T 为抽运光收缩透镜组, 用以提高入射到晶体上的能量密度; F 为 $\phi 1\text{mm}$ 光阑, 实验装置示意图见图 3.

4 SrWO_4 晶体的紫外受激拉曼散射

SrWO_4 晶体样品为 a 向切割, 长度 30mm, 抽运光偏振沿晶体 c 向. 实验中在晶体后的纸屏上观察到

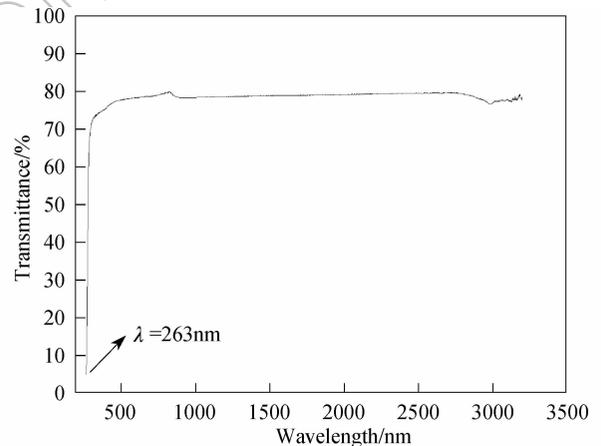


图 2 SrWO_4 晶体的透过谱

Fig. 2 Transmittance spectrum of SrWO_4 crystal

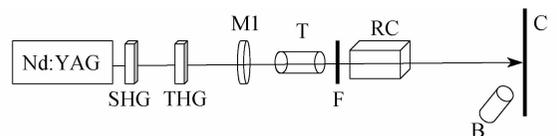


图 3 355nm 抽运单次通过型受激拉曼散射实验装置

Fig. 3 Single-pass SRS experimental set-up pumped by 355nm laser

SHG-frequency doubling crystal KTP; THG-frequency tripling crystal YCOB; M1-355nm filter; T-beam compression system; F-diaphragm; RC-Raman crystal; B-probe of spectrometer; C-receiving screen

受激拉曼散射光斑及圆环,如图4所示.采用 Ocean Optics公司的 HR4000CG-UV-NIR 型光谱分析仪测试其波长分别为 366.44、379.25、392.98nm,如图5所示.它们分别与 SrWO₄ 晶体的一级、二级和三级斯托克斯线相对应,谱线指认如表1,由此计算出其频率间隔约为 921.5cm⁻¹.

SrWO₄ 晶体自发拉曼散射频移谱线的线宽 $\Delta\nu_R \approx 3\text{cm}^{-1[11]}$,由此可以得到晶格振动弛豫时间

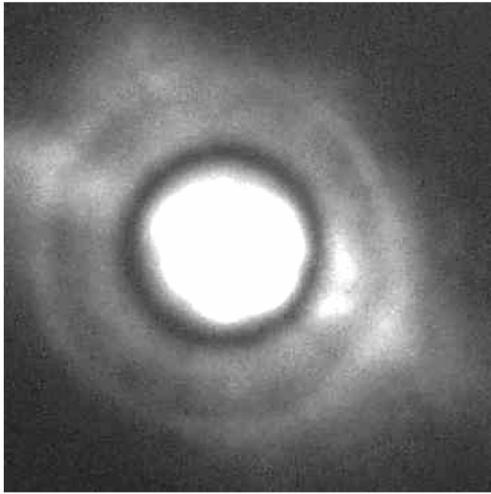


图4 SrWO₄晶体的受激拉曼散射光斑
Fig.4 Light spot of SRS for SrWO₄ crystal

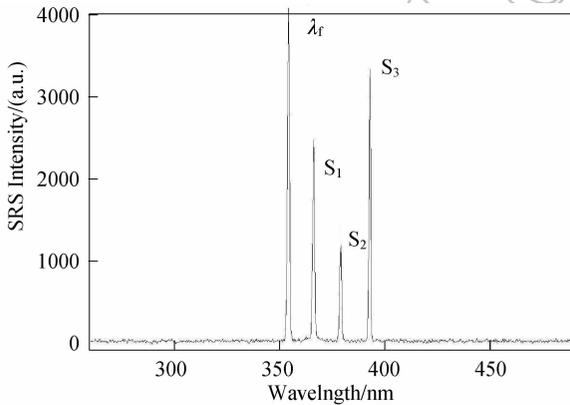


图5 SrWO₄晶体的受激拉曼散射光谱图
Fig.5 SRS spectrum of SrWO₄ crystal

表1 SrWO₄晶体受激拉曼散射的光谱组成

Table 1 Spectral composition of SRS for SrWO₄ crystal

Pump condition		Stokes generation			Calculated Raman frequency shifting ω_R from adjacent spectral lines/cm ⁻¹
$\lambda_f/\mu\text{m}$	Pump geometry	Wavelength / μm	Line	Attribution	
0.35447	K \perp C ₄ , E // C ₄	0.35447	λ_f	ω_f	-
		0.36644	S ₁	$\omega_f - \omega_R$	921.5
		0.37925	S ₂	$\omega_f - 2\omega_R$	921.8
		0.39298	S ₃	$\omega_f - 3\omega_R$	921.2

$T_R = \frac{1}{\pi c \Delta\nu_R} \approx 3.55\text{ps}$. 本实验中抽运脉冲的持续时间 $\tau_p \approx 30\text{ps}$,远大于 T_R ,因此属于稳态受激拉曼散射情况.此时在受激拉曼散射的阈值附近满足公式 $g_{\text{ssR}} I_p l \approx 25$.其中 g_{ssR} 是稳态拉曼增益系数, I_p 是阈值抽运激光强度, l 是拉曼晶体的作用长度.由上式结合测得的 SRS 抽运阈值就可得到 SrWO₄ 晶体的稳态拉曼增益系数.实验中测得 1 级 Stokes 的抽运阈值为 169.76MW/cm²,相应的拉曼增益为 49.09cm/GW.对比 532nm 皮秒脉冲抽运的情况(抽运阈值 522.03MW/cm²,拉曼增益 15.96cm/GW)^[6],355nm 皮秒脉冲抽运的受激拉曼散射阈值明显降低,拉曼增益达到 3 倍以上.根据图5所示的各谱线的相对强度,可以估计一、二、三级 Stokes 光的转换效率分别为 22%、11%、30%,受激拉曼散射的总转换效率为 60%左右.

5 YVO₄晶体的紫外受激拉曼散射

采用提拉法生长了高光学质量的 c 切 YVO₄ 晶体,尺寸达到 $\phi 28\text{mm} \times 40\text{mm}$,重 126g.利用图3所示装置,同样研究了 YVO₄ 晶体的紫外受激拉曼散射特性.所得散射光谱如图6所示,相应的光谱组成列于表2.一级 Stokes 光的波长为 366.03nm,二级 Stokes

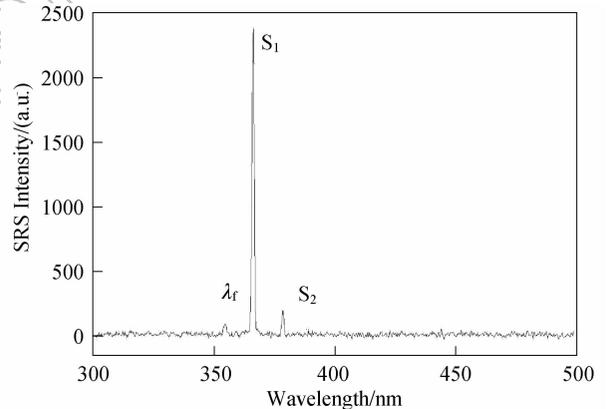


图6 YVO₄晶体的受激拉曼散射光谱
Fig.6 SRS spectrum of YVO₄ crystal

表2 YVO₄晶体受激拉曼散射的光谱组成

Table 2 Spectral composition of SRS for YVO₄ crystal

Pump condition		Stokes generation			Calculated Raman frequency shifting ω_R from adjacent spectral lines/cm ⁻¹
$\lambda_f/\mu\text{m}$	Pump geometry	Wavelength / μm	Line	Attribution	
0.35447	K // C ₄ , E \perp C ₄	0.35447	λ_f	ω_f	-
		0.36603	S ₁	$\omega_f - \omega_R$	891
		0.37837	S ₂	$\omega_f - 2\omega_R$	891

光的波长为 378.37nm, 由此可计算出其频率间隔约为 891cm^{-1} , 小于 SrWO_4 晶体的数值 (921.5cm^{-1}).

YVO_4 晶体的晶格振动弛豫时间 $T_R \approx 3.5\text{ps}$ [7], 同样远小于本实验所用抽运脉冲的持续时间 (30ps), 仍属于稳态受激拉曼散射情况, 在抽运阈值附近满足公式 $g_{\text{ssR}} I_p l \approx 25$. 实验加工了三块不同长度的 c 切 YVO_4 晶体, 对其一级 Stokes 的抽运阈值进行了测量, 结果如表 3 所示. 结合上式得到相应的拉曼增益为 $(20.3 \pm 0.6)\text{cm}/\text{GW}$, 远低于 SrWO_4 晶体的增益系数 ($49.09\text{cm}/\text{GW}$). 由于抽运光波长 (355nm) 比较接近于 YVO_4 晶体的紫外截止边 (350nm), 因此晶体对抽运光有较强吸收, 导致图 6 中抽运光的强度极低.

6 结论

报道了 SrWO_4 晶体紫外光激发的受激拉曼散射, 获得了 3 级斯托克斯谱线 (366.44、379.25、392.98nm), 其中一级斯托克斯谱线的抽运阈值仅为 $169.76\text{MW}/\text{cm}^2$, 相应的拉曼增益高达 $49.09\text{cm}/\text{GW}$. 与 YVO_4 晶体相比, SrWO_4 晶体具有紫外透过截止边短、光损伤阈值高、抽运阈值低、拉曼增益系数大等优势, 在紫外激光

表 3 不同长度 YVO_4 晶体受激拉曼散射的抽运阈值与拉曼增益

Table 3 Pump threshold and Raman gain of SRS for YVO_4 crystals with different lengths

Sample	Crystal length /mm	Pump threshold /($\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Raman gain /($\text{cm} \cdot \text{GW}^{-1}$)
1	30.47	415.92	19.72
2	35.35	339.53	20.83
3	35.50	343.77	20.57

的拉曼变频方面表现出良好的应用潜力.

参考文献:

- [1] Pask H M, Piper J A. *Optics Commun.*, 1998, **148**(4-6): 285-288.
- [2] 金峰. 激光与光电子学进展, 2003, **40**(6): 40-42.
- [3] Zverev P G, Basiev T T, Osiko V V, et al. *Optics Materials*, 1999, **11**(4): 315-334.
- [4] Cerny P, Zverev P G, Jelinkova H, et al. *Optics Commun.*, 2000, **177**(1-6): 397-404.
- [5] WANG Zheng-ping, HU Da-wei, FANG Xin, et al. *Chinese Physics Letters*, 2008, **25**(1): 122-124.
- [6] HU Da-wei, WANG Zheng-ping, ZHANG Huai-jin, et al. *Chinese Physics Letters*, 2006, **23**(10): 2766-2769.
- [7] Kaminskii A A, Ueda K, Eichler H, et al. *Optics Commun.*, 2001, **194**(1-3): 201-206.
- [8] 胡大伟, 于浩海, 王正平, 等. 光学学报, 2006, **26**(6): 918-920.
- [9] 胡大伟, 王正平, 张怀金, 等. 中国激光, 2008, **35**(1): 11-16.
- [10] 胡大伟, 王正平, 张怀金, 等. 物理学报, 2008, **57**(3): 1714-1718.
- [11] Basiev T T, Sobol A A, Voronbo Y K, et al. *Opt. Mater.*, 2000, **15**(3): 205-216.
- [12] Ivleva L I, Basiev T T, Voronina I S, et al. *Opt. Mater.*, 2003, **23**(1-2): 439-442.
- [13] Jelinkova H, Sulc J, Basiev T T, et al. *Laser Phys. Lett.*, 2005, **2**(1): 4-11.
- [14] Brenier A, Jia G, Tu C. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2004, **16**(49): 9103-9108.
- [15] Cerny P, Jelinkova H, Zverev P G, et al. *Progress in Quantum Electronics*, 2004, **28**(2): 113-143.
- [16] Cerny P, Jelinkova H, Basiev T T, et al. *IEEE J. Quantum Electronics*, 2002, **38**(11): 1471-1477.