

# Ce·KTP 晶体的生长及其相干和频 蓝光的产生\*

王继扬 牟晓东 魏景谦 刘耀岗 胡小波 顾新华 丁玉杰  
(山东大学晶体材料国家重点实验室 济南 250100) (Bowling Green State University, OH43403 USA)

**提要** 采用熔盐法生长了光学质量的 Ce·KTP 晶体。透过曲线表明, Ce·KTP 在紫外截止波段附近的吸收比普通 KTP 低约 10%。采用 KTP 晶体的倍频以及 Ce·KTP 和频的组合, 利用 Nd·YAG 激光器的 1.32  $\mu\text{m}$  单一输出线束作抽运, 实现了 0.44  $\mu\text{m}$  相干蓝光的有效发生, 其总效率约为 2.5%。

**关键词** 磷酸钛氧钾(KTP)晶体, 铈掺杂, 和频, 相干蓝光发生

## 1 引言

磷酸钛氧钾( $\text{KTiOPO}_4$ , KTP)晶体是钕激光器 1.064  $\mu\text{m}$  倍频的最佳材料之一, 已被广泛应用。近年来, 为了进一步改善其性质, 扩展其应用范围, 我们进行了一系列研究工作。一方面利用同族元素取代, 生长了  $\text{KTiOAsO}_4$ ,  $\text{RbTiOPO}_4$  和  $\text{RbTiOAsO}_4$ <sup>[1~3]</sup> 等晶体, 另一方面也试图通过掺杂来改变其双折射率, 实现非临界位相匹配<sup>[4]</sup>, 或改变其电导率, 以提高光损伤阈值<sup>[5]</sup>, 取得了一定进展。我们采用  $\text{CeO}_2$  作掺杂剂, 生长了 Ce·KTP 晶体, 测量了其吸收光谱, 并以此加工了样品, 采用 Nd·YAG OPO 激光器 1.32  $\mu\text{m}$  的输出利用单一脉冲实现了有效蓝光输出。

## 2 晶体生长

采用助熔剂(熔盐法)生长 Ce·KTP 晶体, 初始原料为  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{KPO}_4$  和  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (或  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), 按溶质 KTP 为 15%~20%, 助熔剂相当于组份为  $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$  计算配比, 加入摩尔比的  $\text{CeO}_2$  取代组份中的  $\text{TiO}_2$ 。称取总量约 500 g 原料, 分批加入置于管式炉恒温区的  $\phi 70 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$  铂坩埚中, 待全部在高温下熔融后, 搅拌 24 h, 以期溶液组份均匀, 以籽晶试探法准确测定其饱和点, 在含 Ce 量很高(>10%)时, 有时会在籽晶杆生成针状杂晶, 测饱和点时应更加细心。以优质 Ce·KTP 或 KTP 单晶作籽晶, 下入溶液后, 按设定程序降温生长 Ce·KTP 晶体, 一般生长周期为 50~60 天, 在生长初期, 降温速率为 0.5~1 $^\circ\text{C}/\text{d}$ , 逐步加快, 到生长后期可为 2~2.5 $^\circ\text{C}/\text{d}$ , 生长的晶体完整透明, 有很好的光学均匀性。晶体外形与 KTP 晶体相同, 典型尺寸为 15 mm $\times$ 20 mm $\times$ 30 mm ( $a \times b \times c$  方向), 重约 60 g。

\* 国家高技术 863 计划重大项目资助课题。

收稿日期: 1999-03-08; 收到修改稿日期: 1999-04-26

我们生长了不同含铈量的 KTP 晶体, 包括 5%, 7%, 9%, 10% 和 12% (at-%)。

### 3 Ce·KTP 晶体的吸收曲线和位相匹配

采用多晶 X 射线衍射(XRD)测定了 Ce·KTP 晶体的物相。与 Nb·KTP 及其他掺杂 KTP 晶体一样, Ce·KTP 晶体的 XRD 谱与 KTP 晶体 XRD 谱相近, 仅少数峰位置及强度略有改变, 说明掺杂后的晶体与 KTP 结构相同, 仍为正交相  $mm2$  点群。

在相同条件下, 经切割加工、研磨和抛光的普通 KTP 与 Ce·KTP 晶片, 在紫外-可见-近红外分光光度计上测量了它们的透过曲线, 见图 1。从图中可见, 与 KTP 相似, Ce·KTP 晶体的紫外吸收边仍在 350 nm 左右。但从二曲线的对比来看, Ce·KTP 晶体的紫外吸收边陡且在靠近紫外吸收边的区域有较高的透过率。相同条件下, 在 360~380 nm 处相差约 10%, 在 440 nm 处相差约 5%, 有利于蓝色激光的发生。

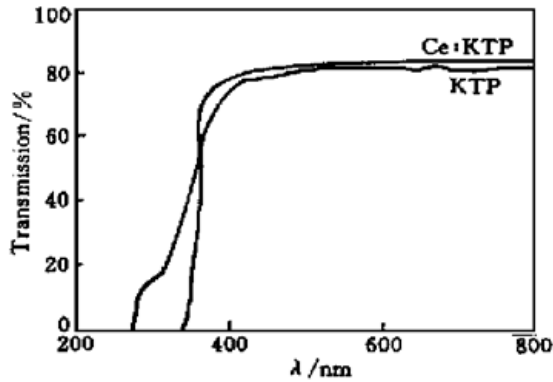


图 1 掺 Ce 和不掺 Ce KTP 的透过曲线(200~800 nm)

Fig. 1 Transmission curves of Ce-doped and undoped KTP  
(200~800 nm)

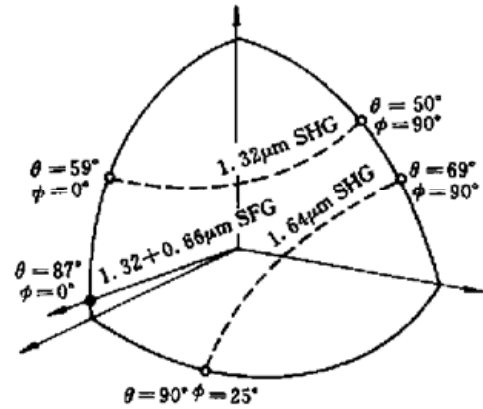


图 2 Ce·KTP 晶体的位相匹配曲线

Fig. 2 Phase-matching curves of Ce·KTP

经实际测量和估算, Ce·KTP 晶体的位相匹配曲线见图 2, 它的倍频角和 KTP 晶体略有差异, 其  $1.32 \mu\text{m} + 0.66 \mu\text{m} \rightarrow 0.44 \mu\text{m}$  的和频角为  $\theta = 87^\circ, \varphi = 0^\circ$ 。同时, 根据 KTP 晶体的折射率, 我们计算了 KTP 晶体对于  $1.32 \mu\text{m}$  的倍频位相匹配角为  $\theta = 58.7^\circ, \varphi = 0^\circ$ 。

众所周知, KTP 晶体 I 类位相匹配的效率远大于其 II 类位相匹配, 在此处所涉及的位相匹配均为 I 类。

### 4 Ce·KTP 晶体的相干蓝光发生

采用 KTP 晶体, 按  $1.32 \mu\text{m}$  倍频方向加工样品, 样品尺寸为  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ ; 另外采用 9% Ce·KTP 晶体, 按  $1.32$  和  $0.66 \mu\text{m}$  和频(SFG)方向加工样品, 样品尺寸为  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 。两块样品两端分别镀  $1.32 \mu\text{m}$  和  $0.66 \mu\text{m}$  增透膜。

以纳秒 Nd·YAG 脉冲激光作光源, 采用焦距为 10 cm 的透镜将光束聚焦于紧靠的 KTP 和 Ce·KTP 样品中。此时, 从 KTP 样品中一部分  $1.32 \mu\text{m}$  的激光被倍频为  $0.66 \mu\text{m}$  线束出射, 这一线束和未被倍频的  $1.32 \mu\text{m}$  线束同时入射到 Ce·KTP 样品中, 该二线束发生和频, 有

效地产生了波长为  $0.44 \mu\text{m}$  的相干蓝光。对于在 Ce:KTP 晶体中的和频而言,  $0.66 \mu\text{m}$  的倍频光和剩余的  $1.32 \mu\text{m}$  抽运光的偏振方向则分别平行和垂直于  $z$  轴。

图 3 为抽运光的波形图, 其中心波长在  $1320 \text{ nm}$ , 其峰的半宽度约为  $0.34 \mu\text{m}$ 。图 4 为抽运能量与输出能量的关系。各点经最小二乘法拟合的曲线符合立方关系。在抽运光能量约为  $100 \mu\text{J}$  时其转换效率约为  $2.5\%$ 。

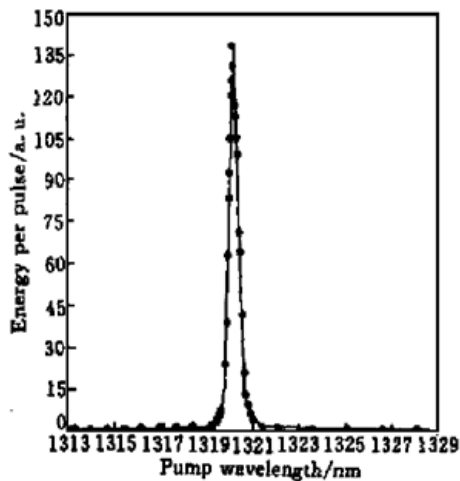


图 3 抽运光光谱

Fig. 3 Pump beam spectrum

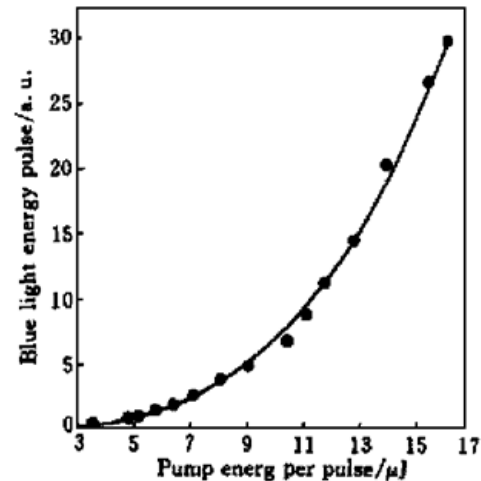


图 4  $0.44 \mu\text{m}$  脉冲能量与  $1.32 \mu\text{m}$  脉冲输出能量的关系

Fig. 4 Energy per pulse at  $0.44 \mu\text{m}$  vs pump energy per pulse at  $1.32 \mu\text{m}$

## 5 讨 论

过去曾有报道, 在使用二束抽运光的情况下, 在 KTP 晶体中实现了  $1.064 \mu\text{m}$  和  $0.804 \mu\text{m}$  二束光的混频产生蓝光<sup>[6]</sup>; 也有报道用  $\text{LiNbO}_3$  和 KTP 晶体的组合, 利用倍频及和频, 用 Nd:YAG 激光器的  $1.319 \mu\text{m}$  单一抽运光线束, 产生了相干蓝光<sup>[7]</sup>。本文所报道的是用 KTP 晶体的组合, 采用一束  $1.32 \mu\text{m}$  的抽运光实现了相干蓝光的产生。这只是一个初步的实验。

Ce 的掺入使 KTP 晶体在紫外吸收边附近的蓝光区域内透过有所增加。文献[8]中记录了在充氧退火加掺 Ce 的条件下, KTP 晶体在  $0.43 \sim 0.78 \mu\text{m}$  区域内线性吸收系数小于  $0.004 \text{ cm}^{-1}$  的结果<sup>[8]</sup>。本实验的结果与之相符。从其拉曼谱来看<sup>[9]</sup>, 由于 Ce 离子的掺入使 Ti-O 八面体有较大的畸变, 因此相应的振动模位置发生改变, 一些振动向低波数方向移动, 氧八面体中的能级分裂也相应变大, 这可能是其近紫外吸收边处吸收变小的原因, 根据这一现象推断 Ce 的掺入也使掺杂晶体的非线性系数有所提高。但是由于 Ce 的离子半径较 Ti 相差较大, 按晶体化学规律推断, 掺入量不会很大。但即使 Ce 离子少量的掺入也会使 KTP 晶体的光学透过率有较大的改变。

**致谢** 本文中关于 Ce:KTP 晶体的位相匹配曲线图由日本防卫厅第二研究所 Kato 博士利用本工作的 Ce:KTP 晶体测量后提供。曾和邵宗书教授及 Prof. Dr. R. Boughton 博士进行过许多有益的讨论, 在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- 1 J. Y. Wang, Y. G. Liu, J. Q. Wei *et al.*. Crystal growth and properties of rubidium titanium oxide phosphate. *Z. Kristall.*, 1990, **191**: 231
- 2 J. Q. Wei, J. Y. Wang, Y. G. Liu *et al.*. Growth, second harmonic and sum frequency generation operation of potassium titanyl arsenate crystal. *Chin. Phys. Lett.*, 1994, **11**(2): 95
- 3 J. Y. Wang, J. Q. Wei, X. Yin *et al.*. Growth, defects and electrooptical property of RbTiOAsO<sub>4</sub> crystal. *Chin. Phys. Lett.*, 1999, **16**(9): 672
- 4 WeiJiaqian, Liu Yaogang, Wang Jiyang *et al.*. Investigation on crystal growth and prererties of doped KTiOPO<sub>4</sub>. *J. Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 1989, **17**(4): 363~ 367 (in Chinese)
- 5 J. Y. Wang, Y. G. Liu, J. Q. Wei *et al.*. Growth characterization and non-critical phase-matching of niobium-doped KTP crystals. *Cryst. Res. Tech.*, 1997, **32**(2): 319~ 327
- 6 J. C. Baumert, F. M. Schellenberg, W. Lenth *et al.*. Generation of blue CW coherent radiation by sum frequency mixing in KTiOPO<sub>4</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 2192~ 2194
- 7 R. A. Stolzenberger, C. C. Hsu, N. Peyghambarian *et al.*. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 1989, **1**: 446
- 8 V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Second Revised and Updated Edition.* Springer-Verlag Berlin, Hhdidelberg, New York, 1997. 108
- 9 L. X. Li, J. Y. Wang, J. Q. Wei *et al.*. Effect of doping on Raman spectra of KTP crystals. *J. Synth. Cryst.* (人工晶体), 1998, **27**(4): 335 (in Chinese)

## Crystal Growth of Cerium Doped KTP and Its Efficient Generation of Coherent Blue Light

Wang Jiyang   Mu Xiaodong   Wei Jingqian   Liu Yaogang   Hu Xiaobo

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

Gu Xinhua   Ding Yujie

(Bowling Green State University, Bowling Green, OH 43403 USA)

**Abstract** Cerium doped potassium titanyl phosphate crystals with optical quality were grown using a flux method. Optical transmission spectrum shows that the absorption of Ce·KTP in the blue domain was noticeable reduced. Using a coupling of SHG of a KTP crystal and SFG of Ce·KTP, the efficient coherent blue light was generated by a Nd·YAG single 1.32  $\mu\text{m}$  beam as a pump and the overall efficiency is about 2.5%.

**Key words** Potassium titanyl phosphate (KTP) crystal, cerium doped, sum-frequency generation, coherent blue light generation