

文章编号: 0258-7025(2001)08-0743-03

Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ 晶体非临界相位匹配 产生 1064 nm 三次谐波

张少军¹ 程瑞平¹ 刘雪松¹ 张树君¹ 孙连科¹ 陈焕鑫¹ 王青圃² 赵圣之²

(¹ 山东大学晶体所晶体材料国家重点实验室, ² 山东大学光学系 济南 250100)

摘要 通过研究生长不同 Gd 离子和 Y 离子配比组份的 Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ 晶体, 得到了室温下可以实现非临界相位匹配产生 1064 nm 三次谐波的新型非线性光学晶体 Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca₄O(BO₃)₃。报道了 Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ 晶体实现 1064 nm 三次谐波的相位匹配角。用电光调 Q 的 Nd:YAG 激光器对一块长 11 mm, Y-轴切割的 Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca₄O(BO₃)₃ 晶体进行了转换效率的测量, 其结果为 14.7%。

关键词 Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ 晶体, 非临界相位匹配, 三次谐波

中图分类号 O 734⁺.1 文献标识码 A

Third-harmonic generation of 1064 nm Laser with Non-critical Phase-matched Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ Crystal

ZHANG Shao-jun¹ CHENG Rui-ping¹ LIU Xue-song¹ ZHANG Shu-jun¹
SUN Lian-ke¹ CHEN Huang-chu¹ WANG Qing-pu² ZHAO Sheng-zhi²

(¹ Institute of Crystal Materials, State Key Laboratory of Crystal Materials,
² Optics Department, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract A series of solid-solution crystals: Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ ($x = 0 \sim 0.4$) were grown by Czochralski method and their critical phase-matching angles of third-harmonic generation (THG) of Nd:YAG laser (1064 nm) were measured. The non-critical phase-matching (NCPM) of THG can be realized in Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca₄O(BO₃)₃ (GYCOB) crystal along the principal Y-axis. The THG experiments of the Y-cut GYCOB crystal with the length of 11 mm was performed using Q-switched Nd:YAG laser and the conversion efficiency of the crystal from 1064 nm to 355 nm was 14.7%.

Key words Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ crystal, noncritical phase matching, third harmonic generation

紫外激光光源在光学信息记录、原子吸收光谱、医学光动力学疗法和材料处理等方面有着广泛的用途。目前获得紫外激光光源比较简单又方便的方法是利用和频技术和非线性晶体(如 BBO 晶体)得到 YAG 激光器的三次谐波(355 nm)。BBO 晶体存在潮解和难以生长出较大尺寸晶体的问题,而且价格较贵,不宜广泛应用。

近年来,一种新型的非线性光学晶体 ReCa₄O(BO₃)₃ (Re= Gd 或 Y)^[1-5] 受到了人们的广泛关注。ReCa₄O(BO₃)₃ 晶体具有较大的非线性光学系数,紫外透光性好,抗光损伤阈值高。而且,容易生长出高

光学质量的大体块单晶,晶体的机械性能良好,易抛光,抗潮解。Makoto Iwai^[2] 和 G. Aka^[3] 等以及我们的研究结果^[8,10] 表明 ReCa₄O(BO₃)₃ 晶体倍频的有效非线性系数接近 BBO 晶体。掺 Nd 离子(或其他稀土离子)的 ReCa₄O(BO₃)₃ 晶体还是一种优良的激光自倍频晶体^[9]。M. Yoshimura 等报道了 Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ 晶体实现非临界相位匹配产生 1064 nm 三次谐波。但是,文献[7]中的 Gd³⁺ 的取代比例为 0.28(Gd):0.72(Y),而文献[6]中的 Gd³⁺ 的取代比例为 0.24(Gd):0.76(Y)。本文报道了我们研究生长不同 Gd 离子和 Y 离子配比组份的 Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ 晶体,得到了室温下可以实现非临界相位匹配产生 1064 nm 三次谐波的新型非线性

光学系数晶体 $Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca_4O(BO_3)_3$ 及其研究结果。

1 晶体生长和晶体结构

经过理论计算和实验研究得知, 室温下 $GdCa_4O(BO_3)_3$ 晶体只能实现 1064 nm 二次谐波相位匹配条件。而 $YCa_4O(BO_3)_3$ 晶体除了可以实现 1064 nm 的二次谐波相位匹配条件, 还可以实现 1064 nm 和 532 nm 和频产生三次谐波 355 nm 紫外光。考虑到 Gd^{3+} 离子半径(0.9 nm) 与 Y^{3+} 离子半径(0.938 nm) 相差较小, 理论上说明可以得到 $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ 共熔体, 因而可以通过调整 Gd^{3+} 离子与 Y^{3+} 离子的不同配比实现非临界相位匹配产生 1064 nm 三次谐波。

$Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体采用传统的射频加热恰克拉斯基提拉法生长, 其熔点为 1480 ℃。 $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体与纯的 $YCa_4O(BO_3)_3$ 晶体具有相同的晶体结构, 同为单斜双轴晶系, 空间群为 C_m , 点群为 m 。用 X 射线粉末衍射法测量了 $Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体晶胞参数为: $a = 0.80897$ nm, $b = 1.6231$ nm, $c = 0.3542$ nm, $\beta = 101.223^\circ$ 。光率体主轴与结晶学主轴的相对取向如图 1 所示。

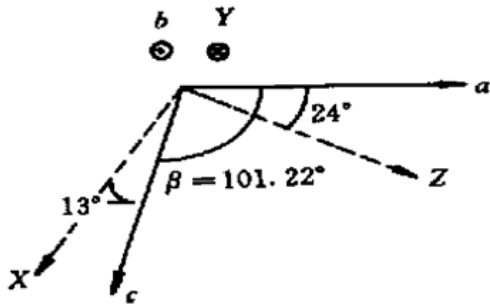


图 1 $Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体的光率体主轴与结晶学主轴的相对取向

Fig.1 Relative orientation of optical indicatrix (X, Y, Z) axes with regard to crystallographic axes (a, b, c) of $Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca_4O(BO_3)_3$

2 激光和频产生 355 nm 紫外光实验

2.1 $Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体非临界相位匹配的研究

我们生长了五种不同 Gd: Y 配比的 $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ (GYCOB) 晶体, 测量了它们产生 1064 nm 三次谐波的相位匹配角。先将不同 Gd: Y 配比的 $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体沿 Y 轴定向切割

抛光, 在偏光显微镜下确定 X 轴和 Z 轴的方向。然后再将晶体固定在旋转费氏台上放入如图 2 所示的实验装置中, 分别在 XY 平面和 YZ 平面内测定三次谐波的相位匹配角, 结果如图 3 所示。

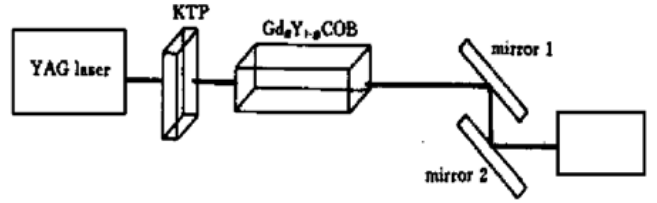


图 2 产生三次谐波的实验装置

Fig.2 Experimental setup of third-harmonic generation of $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$

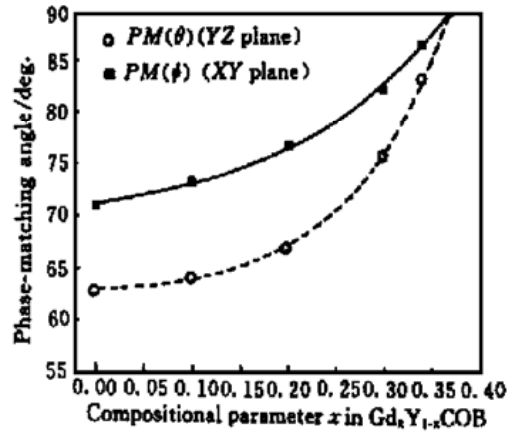


图 3 XY 和 YZ 主平面内 $Gd_xY_{1-x}COB$ 三次谐波相位匹配角随 Gd 离子组份的变化关系

Fig.3 PM angles of THG in $Gd_xY_{1-x}COB$ in the XY and YZ planes as a function of compositional parameter x

在 Gd: Y 配比为 0.37: 0.63 的情况下, 室温下沿 $Gd_{0.37}Y_{0.63}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体的一个主轴 - Y 轴(即 $\theta = 90^\circ, \phi = 90^\circ$) 实现了 1064 nm 三次谐波的非临界相位匹配。此结果与文献[7]报道的结果相差较大。分析认为, 虽然我们的原料配比为 0.37: 0.63, 由于 Gd 离子和 Y 离子的分凝系数分别小于 1 和大于 1, 结果实际晶体中的 Gd 离子和 Y 离子比例小于 0.37: 0.63。

2.2 转换效率的测量

测量能量转换效率的实验装置如图 2 所示。图中激光器为美国 ICT 公司生产的 PIANO-2000 Nd: YAG 激光器, 输出波长为 1064 nm, 输出能量为 2000 mJ, 脉冲宽度为 10 ns, 重复率为 10 Hz。测量用的能量计为美国 Moletron 公司生产的 EPM-1000 智能型能量/功率计。被测的晶体的尺寸为 8 mm x 8 mm x 11 mm, 端面未镀增透膜。如图 2 所示, 激光束经过

直径为 $\phi 6$ mm 的光阑, 测得其能量为 $600 \text{ mJ} \pm 4.6 \text{ mJ}$ 。经分光棱镜分光以后, 能量计测得的 355 nm 紫外光的能量为 $59.5 \text{ mJ} \pm 2.5 \text{ mJ}$ 。已知分光棱镜对 355 nm 的透过率为 75%, 再考虑到未镀增透膜的晶体表面菲涅耳反射损耗, 计算得到倍频效率为 14.7%。为了比较, 我们还测量了一块同样长度 I 类相位匹配不镀膜的 BBO 晶体的倍频效率为 18.4%。比较文献[7]得到的 GYCOB 和 BBO 晶体的有效非线性系数, 前者小于后者, 此结果也说明了 GYCOB 晶体的有效非线性系数略小于 BBO 晶体的有效非线性系数。在有效非线性系数相同的情况下, 实现非临界相位匹配时的转换效率要比临界相位匹配时的转换效率高。因此, GYCOB 晶体的转换效率应当接近 BBO 晶体的转换效率。我们认为造成转换效率测量结果相差较大的另一个原因是这块 GYCOB 晶体的光学均匀性和透过率还有待于进一步提高。

将室温下还未实现非临界相位匹配, 但是非常接近非临界相位匹配的 $Gd_{0.34}Y_{0.66}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体放入恒温器中加热恒温, 在 78°C 时也实现了 (90° , 90°) 非临界相位匹配的 1064 nm 三次谐波输出。 $Gd_{0.34}Y_{0.66}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体 XY 平面和 YZ 平面内三次谐波的相位匹配角随温度的变化关系如图 4 所示。

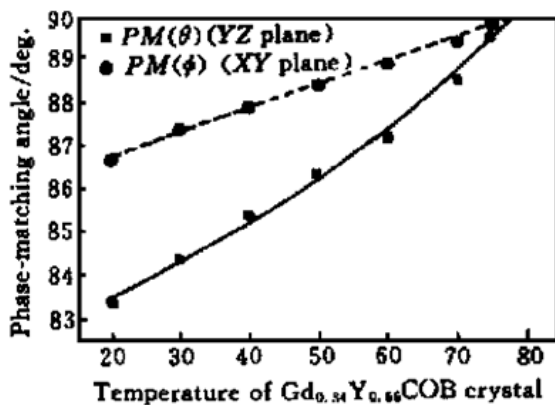


图 4 XY 和 YZ 主平面内 $Gd_{0.34}Y_{0.66}COB$ 三次谐波相位匹配角随晶体温度的变化关系

Fig. 4 PM angles of THG in the XY and YZ planes as a function of the temperature in $Gd_{0.34}Y_{0.66}COB$

3 结 论

研究生长出不同比例的 $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ 晶体, 并实现了非临界相位匹配的 YAG 激光器 1064 nm 三次谐波输出。实验结果表明, Y 轴生长的 GYCOB 晶体可以得到大口径 (大于 30 mm) 和长的 (大于 50 mm) 的 YAG 激光非临界相位匹配的三倍频器件, 而且具有生产成本底, 成品率高, 使用方便, 不潮解和转换效率高等优点, 因而在紫外光激光器中有着广泛的应用前景。

参 考 文 献

- 1 R. Norrestam, M. Nygren, J. O. Bovin. Structural investigations of new Calcium-rare earth Oxyborates with the composition $Ca_4RO(BO_3)_3$. *Chem. Mater.*, 1992, **4**: 737~743
- 2 Makoto Iwai, Taisuke Kobayashi, Hiroyuki Furuya *et al.*. Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) Calcium Oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re = Y or Gd) as new nonlinear optical material. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 276~279
- 3 G. Aka, A. Kahr-Harari, F. Mougel *et al.*. Linear and nonlinear optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $Ca_4GdO(BO_3)_3$. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, **14**(9): 2238~2247
- 4 Zhang Shujun, Cheng Zhenxiang, Chen huanchu. Studies on the effective nonlinear coefficient of $Ca_4GdO(BO_3)_3$ crystal. *J. Cryst. Growth*, 1999, **205**: 453~456
- 5 P. B. W. Bumester, T. Kellner, K. Petermann *et al.*. Type I noncritically phase-matched second-harmonic generation in $Gd_{1-x}Y_xCa_4O(BO_3)_3$. *Appl. Phys. B*, 1999, **68**(6): 1143~1146
- 6 H. Furuya, M. Yoshimura, T. Kobayashi *et al.*. Crystal growth and characterization of $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal. *J. Cryst. Growth*, 1999, **198/199**(Part I): 560~563
- 7 M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi *et al.*. Noncritically phase-matched frequency conversion in $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ crystal. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(4): 193~195
- 8 Zhang Shujun, Zhang Jiguo, Cheng Zhenxiang *et al.*. Studies on the growth and defects of $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystals. *J. Cryst. Growth*, 1999, **203**(1~2): 168~172
- 9 H. J. Zhang, X. L. Meng, L. Zhu *et al.*. Growth and laser properties of $Nd:Ca_4YO(BO_3)_3$ crystal. *Opt. Comm.*, 1999, **160**: 273~276
- 10 Zhang Shaojun, Sun Lianke, Wang Zhengping *et al.*. Nonlinear optical properties of a new crystal $GdCa_4O(BO_3)_3$. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20**(2): 272~274 (in Chinese)