文章编号: 0258-7025(2009)08-2130-05

BaWO4 晶体的高效受激拉曼散射

王正平1 胡大伟1,2 张怀金1 程秀凤1 于浩海1 许心光1 王继扬1 邵宗书1

(¹山东大学晶体材料国家重点实验室,山东 济南 250100 ²山东大学国防科学技术研究院,山东 济南 250100</sub>)

摘要 采用腔外单次通过方式,实现了 BaWO4 晶体的高效受激拉曼散射(SRS)。当抽运光为532 nm皮秒激光脉 冲时获得了 5 级斯托克斯线(559.64 nm,590.26 nm,624.42 nm,662.76 nm,706.18 nm)和 3 级反斯托克斯线 (463.42 nm,484.24 nm,507.04 nm),测量了 BaWO4 晶体各级拉曼散射谱线的阈值和增益系数,受激拉曼散射的 整体转换效率高达 78%。当抽运光为355 nm皮秒激光脉冲时观察到 3 级斯托克斯线(366.52 nm, 379.40 nm, 393.22 nm),根据一级斯托克斯线的抽运阈值得到相应的拉曼增益为51.8±2.7 cm/GW。实验表明 BaWO4 晶体具 有易生长、透光波段宽、抗光损伤能力强、增益系数大等优点,有望在全波段可见激光的产生方面获得重要应用。

关键词 非线性光学;受激拉曼散射;单次通过;BaWO4 晶体;增益系数;转换效率

中图分类号 O437.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093608.2130

High Efficiency Stimulated Raman Scattering of BaWO₄ Crystal

Wang Zhengping¹ Hu Dawei^{1,2} Zhang Huaijin¹ Cheng Xiufeng¹

Yu Haohai¹ Xu Xinguang¹ Wang Jiyang¹ Shao Zongshu¹

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

Abstract High efficiency stimulated Raman scattering (SRS) of BaWO4 crystal was realized by an ultra-cavity single-pass configuration. When the pump source is 532 nm picosecond laser, five Stokes lines (559.64 nm, 590.26 nm, 624.42 nm, 662.76 nm, 706.18 nm) and three anti-Stokes lines (463.42 nm, 484.24 nm, 507.04 nm) are observed. The SRS thresholds and Raman gain coefficients for different scattering lines are measured, and the total conversion efficiency reaches 78%. When the pump source is 355 nm picosecond laser, three Stokes lines (366.52 nm, 379.40 nm, 393.22 nm) are observed, and according to the pump threshold of the first Stokes line the Raman gain is obtained as 51.8±2.7 cm/GW. Experiments have shown that BaWO4 crystal possesses advantages of easy growth, wide transmittance spectrum, high optical damage threshold, and large gain coefficient, which indicates this material will have important applications in generation of whole wave-band visible lasers. Key words nonlinear optics; stimulated Raman scattering; single pass; BaWO₄ crystal; gain coefficient; conversion efficiency

言 引 1

受激拉曼散射(SRS)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,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20世纪80 年代以来,由于 Ba(NO₃)₂, SrWO₄, YVO₄, GdVO₄ 等硝酸、钨酸、钒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^[1~10]。Basiev 等^[11~13]首先提出了包括 钨酸钡(BaWO4)在内的几种钨酸盐和钼酸盐晶体 是能在纳秒和皮秒激光抽运下都具有高增益的通用 型拉曼激光晶体,指出 BaWO4 是一种很有发展前 景的拉曼晶体,并分别实现了 BaWO4 在纳秒和皮

收稿日期:2008-07-15; 收到修改稿日期:2008-08-28

基金项目:国家自然科学基金(60508010,50590401)和山东省泰山学者计划资助项目。

作者简介:王正平(1973—),男,副教授,博士,主要研究方向为晶体物理、激光与非线性光学。

E-mail:zpwang@icm.sdu.edu.cn

秒脉冲抽运条件下的受激拉曼散射。作为一种优良的拉曼介质,BaWO4 晶体不潮解,热机械性能好,透过波段宽,拉曼散射谱线的积分截面和峰值强度都较高^[14]。BaWO4 晶体属于化学计量比的同成分化合物,可以采用提拉法(Czochralski)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。BaWO4 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。

2 晶体生长及测试

通过控制合适的工艺参数,采用熔体提拉法,从 化学计量比的熔体中生长出了大尺寸、高质量的 $BaWO_4$ 单晶。图 1 是分别沿 a 轴和 c 轴生长的、经 过退火处理的 BaWO4 晶体,晶体无宏观缺陷、均匀 无色透明。图中晶体尺寸最大达\$22 mm×80 mm, 重213 g。将晶体置于10 mW的 He-Ne 激光器下照 射,未发现散射颗粒,表明所生长的 BaWO4 单晶具 有良好的光学质量。利用X射线粉末衍射以及 Dicvolgv 程序计算出 BaWO4 晶体的晶胞参数为 α $=\beta=\gamma=90^{\circ}, a=b=0.56041 \text{ nm}, c=1.27080 \text{ nm};$ 利用浮力法测得 BaWO4 晶体的密度为 6.393 g/cm³;采用莫氏硬度计测得 BaWO4 晶体的 莫氏硬度大约是 4;用 V 型棱镜法测得 BaWO4 晶 体在汞灯 e 线(546.1 nm)下的折射率 n_o=1.8483, $n_e = 1.8470;$ 热导率 a 轴方向为2.324 W/(m·K), c 轴方向为2.256 W/(m•K)。利用分光光度计测量



图 1 分别沿 a 轴和 c 轴生长的 BaWO4 单晶 Fig. 1 BaWO4 single crystal grown along a-axis and c-axis

了 BaWO4晶体的室温透过光谱,如图 2 所示。其中 800 nm附近的波动是由于测量设备的探头转换造 成的。测试结果表明 BaWO4 晶体的透过短波限为 260 nm,长波限大于3200 nm,因此可在较宽波长范 围内实现拉曼激光频移。



图 2 BaWO4 晶体的透过光谱



3 532 nm 激发的受激拉曼散射

将沿 a 轴生长的 BaWO₄ 晶体加工成6 mm× 6 mm×20 mm,6 mm×6 mm×50 mm(b×c×a)的 晶体样品,将沿 c 轴生长的 BaWO₄ 晶体加工成 6 mm×6 mm×30 mm,6 mm×6 mm×50 mm(a×b×c)的晶体样品,各样品两端面抛光但未镀膜。 采用与文献[7]相同的实验装置,实现了 BaWO₄ 晶 体的532 nm皮秒激光抽运单次通过型受激拉曼散 射。图 3 是一级斯托克斯(Stokes)阈值附近的光谱 图,图中的强峰为抽运光,中心波长位于532.02 nm, 小峰为一级 Stokes 光,中心波长位于559.64 nm。



图 3 一级 Stokes 阈值附近的光谱图

Fig. 3 Spectrum at the first Stokes threshold

BaWO₄ 晶体自发拉曼散射频移谱线的线宽 Δν_R ≈1.6 cm^{-1[14]},由此可以得到晶格振动弛豫时 间 $T_{\rm R} = 1/(\pi c \Delta \nu_{\rm R}) \approx 6.6$ ps。实验中抽运脉冲的持 续时间 $\tau_{\rm p} \approx 30$ ps,远大于 $T_{\rm R}$,因此属于稳态受激拉 曼散射情况。此时在产生受激拉曼散射的阈值附近

光

满足条件[15,16]

$$g_{\rm ssR}I_{\rm p}l \approx 25$$
, (1)

中

式中 g_{ssR}为稳态拉曼增益系数, I_p为阈值抽运激光 强度, l 为拉曼晶体的作用长度。由(1)式结合测得 的 SRS 抽运阈值就可得到 BaWO₄ 晶体的稳态拉曼 增益系数,结果如表 1 所示。由表中数值可知,在 532 nm皮秒脉冲激发条件下 BaWO4 晶体的稳态拉 曼增益系数约为19.6+0.7 cm/GW。各 BaWO4 晶 体样品的增益系数非常接近,反证了(1)式对于本实 验是适用的,从而进一步说明本实验条件对 BaWO4 晶体而言是稳态情况。

1 所示。由表中数值可知,在 在二级Stokes拉曼激光出现之前,测量了一级 表1 不同长度 BaWO4 晶体一级斯托克斯受激拉曼散射的阈值及增益系数

Table 1 The first Stokes SRS threshold and gain coefficient of BaWO4 crystals with different lengths

Crystal direction	Crystal length /mm	Average power of pump laser /mW	$Raman \\ threshold /(MW/cm^2)$	Gain coefficient /(cm/GW)
а	20	1.47	623.89	20.0
	50	0.58	246.16	20.3
С	30	1.04	441.39	18.9
	50	0.60	254.65	19.6

Stokes 拉曼激光的能量和转换效率随入射抽运能量的变化关系如图 4,图 5 所示。一级 Stokes 拉曼激光的最大能量为0.08 mJ,最高转换效率为 42%, 是由 a 切,50 mm BaWO₄ 晶体样品获得的。该实验结果优于相似实验条件下的国外报道值 $(0.04 \text{ mJ},38\%)^{[17,18]}$ 。



图 4 一级 Stokes 拉曼激光的能量变化曲线







在入射激光的功率密度达到 BaWO4 晶体一级 Stokes 受激拉曼散射的阈值之后,继续提高抽运能 量,在纸屏上可以观察到拉曼散射的同心色环,如图 6所示。环中心的最亮圆斑主要是一级 Stokes 光 (黄绿色),在亮斑外侧出现了二级 Stokes 圆环(橙 色)和三级 Stokes 圆环(红色),在这些色环的强烈 背景下其他 Stokes 和反斯托克斯(anti-Stokes)成 分无法清晰体现,用光谱仪测得的受激拉曼散射光



图 6 BaWO4 晶体 532 nm 激光抽运的受激拉曼散射光斑 Fig. 6 SRS facula of BaWO4 crystal pumped by

532 nm laser



图 7 BaWO4 晶体 532 nm 激光抽运受激拉曼散射光谱 Fig. 7 SRS spectrum of BaWO4 crystal pumped by 532 nm laser

谱如图 7 所示,共 5 级 Stokes 光和 3 级 anti-Stokes 表 3 所示。实验 光。谱线指认如表 2 所示。由表 2 可知,相邻 高于相似实验 Stokes 谱线的频率间隔基本一致,为 927.1 ± 60%^[13,18]。实 0.7 cm⁻¹。根据实验计算出 *a* 向 50 mm晶体样品 4 此可计算得到在 级 Stokes 光和 1 级 anti-Stokes 光的阈值和增益,如 放抗光损伤阈值 表 2 BaWO₄ 晶体受激拉曼散射光谱组成

表 3 所示。实验测得总的拉曼转换效率达到 78%, 高于 相 似 实 验 条 件 下 的 国 外 报 道 值 (小 于 60%)^[13,18]。实验过程中未发现晶体样品损伤,由 此可计算得到在本文实验条件下 BaWO₄ 拉曼晶体 的抗光损伤阈值高于2 GW/cm²。

Table 2 SRS spectral compositions of BaWO₄ crystal

Pumping condition		Stokes and anti-Stokes generation			Raman shifting
$\lambda_{\rm f}/\mu{ m m}$	Pumping geometry	Wavelength $/\mu m$	Line	Attribution	interval $/cm^{-1}$
0.53202	$K ot C_4$, $E /\!\!/ C_4$	0.46342	AS_3	$\omega_{\rm f} + 3\omega_{\rm R}$	927.8
		0.48424	AS_2	$\omega_{ m f}$ + 2 $\omega_{ m R}$	927.8
		0.50704	AS_1	$\omega_{ m f} + \omega_{ m R}$	926.8
		0.53202	λ_{f}	ωf	
		0.55964	S_1	$\omega_{\rm f} - \omega_{ m R}$	927.7
		0.59026	S_2	$\omega_{\rm f} - 2\omega_{\rm R}$	926.9
		0.62442	S_3	$\omega_{\rm f} - 3\omega_{\rm R}$	926.8
		0.66276	S_4	$\omega_{\rm f} - 4\omega_{ m R}$	926.4
		0.70618	S_5	$\omega_{\rm f} - 5\omega_{ m R}$	927.7

表 3 a 向 50 mm 长 BaWO4 晶体受激拉曼散射阈值与增益

Table 3 SRS threshold and gain coefficient of a-cut, 50 mm BaWO₄ crystal ($\lambda_f = 532.02$ nm, $K \perp C_4$, $E // C_4$)

Line	AS_1	S_1	S_2	S_3	S_4
SRS threshold /(MW/cm ²)	831.84	246.16	441.26	1188.35	1315.68
Gain coefficient /(cm/GW)	6.0	20.3	11.3	4.2	3.8

表 4 BaWO4 晶体 355 nm 激光抽运受激拉曼散射光谱组成

Table 4 SRS spectral composition of BaWO4 crystal pumped by 355 nm laser

Pumping condition		Stokes generation			Raman shifting
$\lambda_{ m f} \ / \mu { m m}$	Pumping geometry	Wavelength $/\mu m$	Line	Attribution	interval $/cm^{-1}$
0.35447	$K ot C_4$, $E /\!\!/ C_4$	0.35447	$\lambda_{\rm f}$	ωſ	
		0.36652	\mathbf{S}_1	$\omega_{\rm f} - \omega_{ m R}$	927.5
		0.37940	S_2	$\omega_{\rm f} - 2\omega_{\rm R}$	926.2
		0.39322	S_3	$\omega_{\rm f} - 3\omega_{ m R}$	926.4

4 355 nm 激发的受激拉曼散射

短波抽运的受激拉曼散射具有增益大、阈值低、 转换效率高等良好特性,是拉曼介质不可忽视的研 究方向。Cerny等^[14,17] 曾对 BaWO4 的 355 nm 抽 运情况做过研究,获得了一级 Stokes 光(367 nm), 转换效率约为 20%。采用文献[7]介绍的实验装 置,研究了 BaWO4 晶体在355 nm皮秒激光脉冲抽 运下的单次通过型受激拉曼散射。实验中在晶体后 的纸屏上观察到中心光斑及外套圆环,其受激拉曼 散射光谱如图 8 所示,相应的光谱组成列于表 4。 三级 Stokes 光的波长分别为 366.52 nm, 379.40 nm,393.22 nm,由此可计算出其频率间隔 约为927 cm⁻¹,与532 nm抽运条件下得到的数值相 同。根据图 8 所示的各谱线的相对强度,可以估计



图 8 BaWO₄ 晶体 355 nm 激光抽运受激拉曼散射光谱 Fig. 8 SRS spectrum of BaWO₄ crystal pumped by 355 nm laser

1,2,3级 Stokes 光的转换效率分别为 47%,30%, 2%,受激拉曼散射的总转换效率接近80%。不同

表 5 不同长度 BaWO4 晶体 355 nm 激光抽运受激拉曼散射阈值与增益

Table 5 SRS threshold and gain of BaWO4 crystals with different lengths pumped by 355 nm laser

Crystal direction	Crystal length /mm	Average power of pump laser /mW	Raman threshold /(MW/cm²)	Gain coefficient /(cm/GW)
С	30	0.36	152.79	54.54
	50	0.24	101.86	49.09
а	20	0.57	241.91	51.67
	50	0.23	97.61	51.22

长度 BaWO4 晶体的一级 Stokes 抽运阈值如表 5 的	ŕ
示,根据(1)式得到相应的拉曼增益为51.8±	-
2.7 $\mathrm{cm/GW}_{\circ}$	

5 结 论

报道了多块 BaWO4 晶体的单次通过型受激拉 曼散射,获得了更多的谱线和更高的转换效率。在 532 nm皮秒脉冲抽运条件下,测量了 4 级 Stokes 线 和1级 anti-Stokes 线的阈值和增益,受激拉曼散射 的整体转换效率高达 78%。在355 nm皮秒脉冲抽 运条件下,实现了 BaWO4 晶体的多级受激拉曼散 射,获得了379.40 nm, 393.22 nm的新波长激光, 总 转换效率同样接近 80%。测得一级 Stokes 线的增 益为51.8±2.7 cm/GW。利用 BaWO4 晶体得到了 10 余个波长的拉曼激光,输出光谱覆盖了从 355~ 706 nm的大部分可见波段(400~460 nm除外),极 大地丰富了现有激光波长。通过谐振腔设计,可以 使其中具有特定波长的谱线得到放大并输出,从而 满足医疗、测量、显示等领域的特殊需求。实验表明 BaWO4 晶体具有易生长、透光波段宽、抗光损伤能 力强、增益系数大等优点,有望在全波段可见激光的 产生方面获得重要应用。

参考文献

- P. G. Zverev, T. T. Basiev, V. V. Osiko *et al.*. Physical, chemical and optical properties of barium nitrate Raman crystal [J]. *Optics Materials*, 1999, 11(4):315~334
- 2 Hu Dawei, Wang Zhengping, Zhang Huaijin et al.. Picosecond stimulated Raman scattering of SrWO₄ crystal [J]. Chin. Phys. Lett., 2006, 23(10):2766~2769
- 3 Su Fufang, Zhang Xingyu, Wang Qingpu et al.. Output properties of external resonator SrWO₄ Raman laser [J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(5):693~696 苏富芳,张行愚,王青圃等.外腔式 SrWO₄ 拉曼激光器的输出 特性研究[J]. 光学学报, 2006, 26(5):693~696
- 4 A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. Eichler *et al.*. Tetragonal vanadates YVO₄ and GdVO₄-new efficient χ⁽³⁾-materials for Raman lasers [J]. Opt. Commun., 2001, **194**(1-3):201~206
- 5 Hu Dawei, Yu Haohai, Wang Zhengping *et al.*. Efficient stimulated Raman scattering of YVO₄ crystal [J]. Acta Optica

Sinica, 2006, 26(6):918~920

胡大伟,于浩海,王正平等. YVO4 晶体的高效受激拉曼散射 [J]. 光学学报, 2006, **26**(6):918~920

6 Jia Peng, Zhang Xingyu, Wang Qingpu *a al.*. Laser diodepumped Nd: YVO₄ self-stimulated Raman laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(10):1309~1313
贾 鹏,张行愚, 王青圃 等. 激光二极管抽运的自拉曼 Nd:

YVO4激光器[J]. 中国激光, 2006, **33**(10):1309~1313

- 7 Hu Dawei, Wang Zhengping, Zhang Huaijin et al.. Stimulated Raman scattering of GdVO4 crystal [J]. Chinese J. Lasers, 2008, 35(1):11~16 胡大伟,王正平,张怀金等. GdVO4 晶体的受激拉曼散射[J]. 中国激光, 2008, 35(1):11~16
- 8 Liu Tianhong, Tan Huiming, Wang Baoshan et al.. Laser diode pumped actively Q-switched Nd: GdVO₄ self-stimulated Raman laser [J]. Chinese J. Lasers, 2006, **33**(12):1593~1596 刘天红,檀慧明,王保山等. 激光二极管抽运主动调QNd: GdVO₄自受激拉曼激光器[J]. 中国激光, 2006, **33**(12):1593 ~1596
- 9 Su Fufang, Zhang Xingyu, Wang Qingpu et al.. Passively Q-switched Nd:GdVO4 self-Raman laser [J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(10):1831~1835 苏富芳,张行愚,王青圃等. 被动调 Q 自拉曼 Nd:GdVO4 激光 器[J]. 光学学报, 2007, 27(10):1831~1835
- 10 Hu Dawei, Wang Zhengping, Zhang Huaijin *et al.*. Stimulated Raman scattering of YbVO₄ crystal [J]. Acta Physica Sinica, 2008, **57**(3):1714~1718 胡大伟,王正平,张怀金等. YbVO₄ 晶体的受激拉曼散射[J]. 物理学报, 2008, **57**(3):1714~1718
- 11 T. T. Basiev, A. A. Sobol, P. G. Zverev *et al.*. Comparative spontaneous Raman spectroscopy of crystals for Raman lasers [J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(3):594~598
- 12 P. G. Zverev, T. T. Basiev, A. A. Sobol *et al.*. Stimulated Raman scattering in alkali-earth tungstate crystals [J]. *Quantum Electron.*, 2000, **30**(1):55~59
- 13 P. Cerny, P. G. Zverev, H. Jelinkova *et al.*. Efficient Raman shifting of picosecond pulses using BaWO₄ crystal [J]. Opt. Commun., 2000, 177:397~404
- 14 P. Cerny, H. Jelinkova, P. G. Zverev, et al.. Solid state lasers with Raman frequency conversion [J]. Progress in Quantum Electronics, 2004, 28(2):113~143
- 15 F. T. Arecchi, E. O. Schulz-Du Bois. Laser Handbook [M]. Amsterdam: North-Holland, 1972. 72~101
- 16 Y. R. Shen. The Principles of Nonlinear Optics [M]. New York: Wiley, 1984. 141~184
- 17 P. Cerny, H. Jelinkova, T. T. Basiev *et al.*. Highly efficient picosecond Raman generators based on the BaWO₄ crystal in the near infrared, visible, and ultraviolet [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2002, **38**(11):1471~1477
- 18 P. Cerny, H. Jelinkova. Near-quantum-limit efficiency of picosecond stimulated Raman scattering in BaWO₄ crystal [J]. Opt. Lett., 2002, 27(5):360~362