文章编号: 0258-7025(2010)08-1950-06

硝酸钡晶体紫外波段受激拉曼散射特性研究

井旭1陈高1毛瑞2

(1长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022; 2山东华特中晶光电科技有限公司, 山东 济南 250100)

摘要 通过受激拉曼效应获得紫外光,建立了氙灯抽运的电光调 Q 固体拉曼激光器实验系统,研究了硝酸钡晶体 在紫外波段的受激拉曼效应。采用单脉冲能量 1 J,脉宽 9 ns 的 1064 nm 的基频光通过 KTP 晶体倍频,再经过 BBO 晶体混频产生单脉冲能量 140.76 mJ,脉宽 8 ns 的 355 nm 紫光,用其做抽运源激发硝酸钡晶体产生受激拉曼 效应,有效地实现了纳秒级的紫外波段拉曼光输出,经光谱仪测试波长为 368.15 nm 的正一阶斯托克斯光,脉宽 7.1 ns,极间频移为 1006 cm⁻¹,增益系数为 78.51 cm/GW。

关键词 非线性光学;受激拉曼散射;紫外波段;硝酸钡晶体;固体拉曼激光器;斯托克斯光 中图分类号 O437 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103708.1950

Investigation of Characteristics of Stimulated Raman Scattering in Ba(NO₃)₂ Crystal at Ultraviolet Wave Band

Jing Xu¹ Chen Gao¹ Mao Rui²

(¹ College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China ² Witcore Co., Ltd., Jinan, Shandong 250100, China

Abstract Stimulated Raman scattering in $Ba(NO_3)_2$ crystal at ultraviolet band was studied by building the flashlamppumped E-O Q-switched all-solid-state Raman laser experiment system, and the fundamental wave is 1064 nm with the single pulse energy of 1 J and the pulse width of 9 ns, then the single pulse energy of 140.76 mJ at 355 nm with the pulse width of 8 ns was obtained through second harmonic generation of KTP crystal and third harmonic generation in BBO crystal. And 355 nm is used to be the pumping source to cause stimulated Raman scattering in Ba $(NO_3)_2$ crysal to acquire the Raman scattering light. It's proved to be 368.15 nm by a spectrometer, with the pulse width of 7.1 ns, frequency shift of 1006 cm⁻¹ and the gain coefficient of 78.51 cm/GW.

Key words nonlinear optics; stimulated Raman scattering; ultraviolet wave band; $Ba(NO_3)_2$ crystal; solid-state Raman laser; Stokes light

1 引 言

紫外激光具有波长短、易聚焦、能量集中、分辨 率高等特点,在精密材料加工、大气探测、超高密度 光驱、光数据存储等领域有着广泛的应用前景。目 前,获得输出稳定、转换效率高的窄脉宽紫外新波长 激光是紫外激光研究中急需解决的问题。产生紫外 激光的固体激光器由于具有较好的光束质量和较高 的功率稳定性,是实现紫外激光输出的最有效手 段^[1~3]。近年来,随着拉曼增益介质材料的日益发 展和成熟,受激拉曼散射(SRS)作为获得新波段激 光的一种有效手段备受关注,受激拉曼散射过程不 需要相位匹配,得到的相干光具有光束质量好、亮度 高、脉宽窄并且转换效率高等特性,可达到比抽运脉 冲更高的峰值功率。通过拉曼频移能够得到固体激 光器不能直接得到的波长,开拓了激光的新应用领 域^[4,5]。

受激拉曼散射效应是在 1962 年首次发现的,20 世纪 90 年代起美国和俄罗斯等一些国家的研究小

收稿日期: 2009-11-02; 收到修改稿日期: 2009-12-13

基金项目:国家自然科学基金(10604021,60978014)资助课题。

作者简介: 井 旭(1984—),女,硕士研究生,主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: baiyuyou@163.com

导师简介: 陈 高(1971—), 女, 博士, 副教授, 主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: chengao@cust. edu. cn

组对钨酸盐和硝酸盐等晶体的拉曼散射特性和可见 光及近红外波段的拉曼激光器进行了许多开创性的 研究工作^[6~10]。近年来,国内关于晶体受激拉曼散 射也开展了相关研究,2005年,中国科学院上海光 学精密机械研究所的陈慧挺等^[11,12]以硝酸钡晶体 为拉曼介质对黄橙光全固态拉曼激光器进行了研 究,实验测定了硝酸钡晶体在532 nm 时的前向散 射的三阶斯托克斯光发散角和脉宽。文献[13~15] 以355 nm 皮秒激光脉冲作为光源对 SrWO4 晶体 进行了紫外受激拉曼散射研究,2009年,用532 nm 皮秒激光脉冲抽运 BaWO4 晶体实现了其高效受激 拉曼散射。然而,国内外对拉曼晶体的受激拉曼散 射研究及应用多集中在可见光到近红外波段,关于 用 Ba(NO3)2 晶体获得紫外纳秒脉冲激光报道 不多。

Ba(NO₃)₂ 晶体的稳态拉曼增益系数高,被认为是纳秒脉冲的首选拉曼晶体,本文选用Ba(NO₃)₂

晶体作为拉曼介质,以重复频率10 Hz,脉宽8 ns 的 355 nm 激光脉冲为光源,采用腔外单次通过方式实 现 Ba(NO₃)2 晶体的受激拉曼散射,研究散射光在 紫外波段频移、脉宽压缩等受激拉曼散射特性。实 验结果对窄脉宽的紫外固体拉曼激光器的研究有着 一定的意义。

2 实验装置及方法

利用实验室常见的氙灯抽运工作,抽运 Nd:YAG晶体获得1064 nm的脉冲光,通过电光 调Q使输出功率达到兆瓦量级,再通过一级放大提 高输出能量,然后经 KTP 晶体腔外倍频获得 532 nm的脉冲光,输出的532 nm 和剩余的1064 nm 光经 BBO 晶体腔外混频产生355 nm 三次谐波,以 此作抽运源激发 Ba(NO₃)₂ 晶体输出拉曼散射光, 再用棱镜将斯托克斯(Stokes)光和剩余的355 nm 光分离出来,实验系统光路如图1 所示。



图1 光路原理图



实验中,本振级和一级放大采用的是漫反射紧 包腔,利用氚灯抽运方式,工作物质为掺杂原子数分 数1.1%的 Nd: YAG 激光棒,本振级的 Nd: YAG 为 ø5 mm×110 mm,放大级的 Nd: YAG 为 ø7 mm× 110 mm。本振级谐振腔采用平凹腔, M1 为曲率半 径是4 m 的全反射凹面镜,凹面镀 1064 nm 高反 膜, M2 为部分反射平面镜, 一面镀 1064 nm 部分反 射膜(反射率为 20%),另一面镀1064 nm增透膜,这 种低反射镀膜设计是为了增加输出镜的透射率,并 且避免腔内输入功率过大损坏电光开关。M3 是平 面输出镜,一面镀的是 1064 nm 和 532 nm 高反膜, 355 nm 高透膜;另一面镀355 nm增透膜,这个设计 可以滤去 1064 nm 和532 nm激光, 使 355 nm 激光 单点透过输出,避免了其他波段产生拉曼增益影响 实验效果。本振级Nd:YAG激光谐振腔结构只能 输出峰值功率千瓦级的 1064 nm 激光,采用 KD* P 电光开关调 Q 技术就可使 1064 nm 的峰值功率达 到兆瓦级,各种非线性器件的频率转换效率也随之 大幅提高。具体实现过程是把介质膜偏振片以布儒 斯特角 56.3°放置于光路中,使本振级谐振腔中振 荡的基频激光成为适合调 Q 作用的线偏振光,偏振 器兼有起偏和检偏的作用,随后 KD*P 电光开关被 施加四分之一波电压开始调 Q,峰值功率达到兆瓦 级,脉冲宽度压缩调制到纳秒级。本振级激光输出 的单脉冲能量为300 mJ,脉冲宽度为9~10 ns,重复 频率为10 Hz,峰值功率30 MW。通过增加一级激 光抽运腔对本振级输出的激光脉冲进行能量放大, 获得1J能量的1064 nm激光脉冲输出,同时其脉 冲宽度也压缩稳定到 9 ns,峰值功率 111 MW。倍 频晶体选用尺寸为 8 mm×8 mm×6 mm 的 KTP 晶体,匹配角度为 II 类, $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 23.5^\circ$,通过 KTP 晶体 倍频 后 获得 单脉 冲 输 出 能 量 最 高 到 600 mJ,转换效率为 60%,此时 KTP 承受的功率密 度为 393 MW/cm²,接近 KTP 晶体及其膜层的抗 光损伤阈值,再调高能量或调快重复频率,KTP晶 体会出现损坏或者灰迹现象[16]。

继续调节 KTP 晶体的旋转角度及俯仰角度,改 变基波和倍频光的比例,使输出的混合波 1064 nm 和 532 nm 的能量比接近 1:1,此时获得的三倍频光转 换效率最高^[17],355 nm 激光输出的单脉冲能量为 140.76 mJ,脉宽为 8 ns,峰值功率为 17.60 MW。三 倍频晶体选用尺寸为 8 mm×8 mm×6 mm 的 BBO 晶体,匹配角度为 I 类, θ = 31.3°, φ = 90°。将获得的 355 nm 激光脉冲作为抽运光注入到一块沿着[110] 晶轴方向切割,双面镀 300~500 nm 宽带增透膜,尺 寸为8 mm×8 mm×50 mm 有外壳封装的 Ba(NO₃)₂ 晶体中,最终获得了脉宽 7.1 ns 的368.15 nm波长的 正一阶斯托克斯光,再经石英分光棱镜将 Stokes 光分 离出来,开始观察 Ba(NO₃)₂ 晶体的受激拉曼散射现 象,实验装置实物图见图 2。



图 2 实验装置实物图 Fig. 2 Photograph of experiment device

3 实验结果及分析

355 nm 作为抽运源对 Ba(NO₃)2 晶体进行能 量注入,当达到 Ba(NO₃)2 晶体的阈值点时,拉曼效 应随之产生,用光谱仪接收拉曼散射光的光谱,并用 数码相机记录产生的拉曼现象及变化趋势。用测量 仪器对 355 nm 紫外激光和其抽运的拉曼散射光的 能量、脉宽及相对光强等参数进行测量,由抽运源能 量、阈值点、频移值以及增益系数 4 个方面对产生的 拉曼现象进行分析。

实验中,根据入射 BBO 晶体前后的 1064 nm 和 532 nm 混合波能量计算紫光的输出能量。测量入 射前的混合波能量 E_0 ,入射后的混合波能量,根据 能量守恒定律,紫光的输出能量为 $E = E_0 - E_1$; BBO 晶体的三倍频转换效率,即紫光输出的转换效 率是 $(E_0 - E_1)/E_0$ 。根据测量数据得到实验系统 三倍频过程的转换效率曲线(见图 3)及斜率效率曲 线(见图 4)。









由图 3 可见,随着 1064 nm 和 532 nm 混合波 能量不断的注入,355 nm 光的输出能量随之增加, 转换效率增高。由图 4 可见,当电压低于 770 V时, 尽管输出能量在不断提高,但转换效率却有降低的 趋势,这时的工作状态不够稳定,也没有拉曼现象产 生。当电压在 790 V时,转换效率开始持续上升, 355 nm 紫外激光开始稳定输出,其单脉冲能量输出 约 100 mJ,脉宽为 8 ns,紫光的转换效率约为 20%, 这时 Ba(NO₃)₂ 晶体的拉曼增益达到临界阈值点, 开始观察到受激拉曼散射现象,拉曼散射光出现。 这时抽运光的光强就是临界点的光阈值强度,可通 过已测得的能量以及脉宽计算出抽运光的峰值功 率,峰值功率等于一个脉冲的能量 E 除以脉宽 τ

 $P = \frac{E}{\tau} = \frac{100 \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-9}} = 12.5 \times 10^{6} \text{ W}, \quad (1)$ 再根据峰值功率除以光斑面积*S*(光斑直径= 5 mm)算出一级Stokes光的抽运阈值,可用临界点 的光阈值强度 Ith表示

$$I_{\rm th} = \frac{P}{S} = \frac{P}{\pi r^2} = \frac{12.5 \times 10^6}{\pi \times (0.25)^2} = 63.69 \times 10^6 \,\,{\rm W/cm^2}.$$
(2)

当入射光强度达到阈值以后,拉曼散射光的强 度便会随着入射光功率的增加而呈指数倍数增长, 观察到的拉曼散射现象迅速地扩大。当电压调节到 900 V时,得到了单脉冲能量约 140.67 mJ 的紫外 355 nm 激光输出,脉宽为 8 ns,峰值功率达 17.5 MW,紫光的转换效率约 24%,1064~355 nm 的光-光转换效率为 14%,产生的受激拉曼散射现 象比之前更明显。

为了避免 532 nm 波长干扰实验现象,用一个 正三角形的石英棱镜对输出的拉曼散射光进行分 光,将 532 nm 绿光,355 nm 紫光和 Stokes 光分开, 观察并记录 355 nm 的拉曼散射现象和最终输出的 光斑情况,同时通过美国海洋光学公司的 USB2000 型光谱仪来测量并接收到一阶 Stokes 光 368.15 nm。光谱仪测量记录了各个波长的相对强 度,其比值与相应的能量比成正比关系,所以可近似 认为 Stokes 光和抽运光的相对强度比值就是 Stokes 光的能量占抽运光能量的百分比,即 Stokes 光的转换效率,进而根据实验中已测得的抽运能量 计算出 Stokes 光的能量值。通过对拉曼散射光稳 定输出状态的测量数据取值,进而对抽运光 355 nm 和一阶 Stokes 光 368.15 nm 的相对强度求和,再用 两个波长的相对强度值相比得出17.16%,即稳定状 态时一阶 Stokes 光的转换效率是 17.16%,此时的 抽运光能量 140.67 mJ 与转换效率相乘,得出一阶 Stokes 光的输出能量约24 mJ。图 5 是拉曼散射光 稳定输出时的抽运光和 Stokes 光的相对强度对比 曲线,图6是一级 Stokes 光能量输出最强时的相对 强度对比曲线,但是不能稳定保持,计算相对强度比



图 5 稳定输出时的光谱曲线 Fig.5 Curve of spectrum of stable state

值是 32.71%,即转换效率最高为 32.71%。要得到 更高转换效率拉曼光的稳定输出,还需对拉曼散射 光的抽运光源以及抽运光的耦合方式做进一步的研 究和改善。





图 7 是数码相机记录的刚出现受激拉曼散射现 象的光斑分布。由图可见,以 355 nm 光斑为中心 呈同心圆环分布,沿着中心亮点(中心波长 355 nm) 的周边有一圈椭圆型光环,这就是一级 Stokes 光的 光斑投影,但由于分光棱镜的作用使之横向拉长,形 成椭圆环。持续增加能量会观察到原有区域在迅速 增强并扩大,当一级 Stokes 光的能量超过了二级 Stokes 光阈值时,二级 Stokes 光就会产生。当能量 超过 130 mJ时可观察到原有的光斑外围又出现一 道圆弧,见图 8 中右下角位置的光弧,这是二级 Stokes 光 382.31 nm 的光斑投影。通过快速硅光 响应光电探测器测得一级 Stokes 光脉冲宽度为 7.1 ns,可见,受激拉曼散射过程也能对脉冲宽度进 行压缩。



图 7 刚达到阈值点时受激拉曼散射现象的 光斑分布照片 Fig. 7 Photograph of phenomenon of SRS at critical point

因 Ba(NO₃)₂ 晶体具有很强的对称振动,自发 拉曼谱中最强的振动谱线对应于分子团 NO₃⁻¹的 对称呼吸振动模,振动频率是 1047 cm⁻¹,线宽是



图 8 增加抽运注入能量后获得二阶 Stokes 的 光斑分布照片 Fig. 8 Photograph of the first and second Stokes radiation

0.4 cm⁻¹,这也是 Ba(NO₃)2 晶体的受激拉曼散射 模^[12],根据 SRS 理论,级间频移为

$$\Delta \nu = 1/\lambda_m - 1/\lambda_n, \qquad (3)$$

式中 λ_m 和 λ_n 分别为相邻受激散射阶次的光波长, 计算得 355 nm 抽运的正一阶 Stokes 光是 368.70 nm,正二阶 Stokes 光是 383.51 nm,正三阶 Stokes 光是 399.55 nm,而实际测得的一阶 Stokes 光是 368.15 nm,计算得相邻受激拉曼级次间的频 移是 1006 cm⁻¹,实验值与理论参考值 1047 cm⁻¹基 本一致,从而证实 Ba(NO₃)₂ 晶体在 355 nm 时仍具 有大的拉曼频移,产生的谱线也具有高的峰值强度。 在稳态受激拉曼散射中,产生 Stokes 光 I_s 的抽运 光阈值条件表示为

$$I_{\rm s} = I_{\rm sp} \exp(GIL), \qquad (4)$$

式中 I_{sp} 是自发拉曼散射的强度,G 是拉曼增益系数,L 是受激拉曼散射光在介质中的相互作用长度,即晶体长度 L = 50 mm,I 为抽运光强度,抽运光阈 值强度通常定义为 e 指数内的量等于 25 时的抽运 光强度,即 $GLI_{th} = 25^{[11]}$ 。根据抽运光阈值强度 $I_{th} = 63.69 \text{ MW/cm}^2$ 可计算得出正一阶 Stokes 光 的增益系数为 $G = 25/(LI_{th}) = 78.51 \text{ cm/GW}$ 。 Ba(NO₃)₂晶体在被 355 nm 波长纳秒激光脉冲抽运 时,稳态增益高达 78.51 cm/GW,而 SrWO₄ 晶体在 355 nm 的增益系数只有 49.09 cm/GW^[14],而且 Ba(NO₃)₂晶体抽运阈值低,只有 63.69 MW/cm², 频移范围宽 $\Delta \nu = 1006 \text{ cm}^{-1}$,其散射光性能好,发散 角小,获得的光束质量好,是制作纳秒级紫外固体拉 曼激光器的优异材料。

4 结 论

通过搭建紫外激光输出的纳秒级脉冲固体拉曼 激光器实验系统,获得了单脉冲能量达 140.76 mJ 的 355 nm 紫外光,抽运 Ba(NO₃)2 晶体使其产生受激拉曼效应获得 368.15 nm 的拉曼散射光,并对硝酸钡晶体的受激拉曼散射特性进行研究,验证了硝酸钡晶体在紫外波段仍拥有大的稳态增益系数,利用硝酸钡晶体可获得高转换效率的紫外激光稳定输出。

致谢 感谢山东华特中晶光电科技有限公司及济南 智和弘盛光电有限公司为实验提供实验平台、晶体 材料器件及人员协助。

参考文献

1 Wang Xu, Liu Lei, Liu Juan et al.. Study of Q-switching ultraviolet light Nd : YAG laser[J]. Laser & Infrared, 2006, 36(7): 537~541

王 旭,刘 磊,刘 娟等.调Q脉冲紫外光Nd:YAG激光器的研究[J]. 激光与红外,2006,**36**(7):537~541

- 2 Li Lin, Li Zhengjia, He Yanyan. Progress of search on all solid-state ultraviolet laser[J]. *Laser Journal*, 2005, 26(6): 1~3
 李 林,李正佳,何艳艳. 全固态紫外激光器研究进展[J]. 激光 杂志, 2005, 26(6): 1~3
- 3 Shen Gao, Tan Huiming, Liu Fei. LD pumped all-solid-state continuous-wave ultraviolet laser [J]. Opto-Electronic Engineering, 2007, 34(5): 23~26
- 申 高,檀慧明,刘 飞.LD抽运 355 nm 连续紫外激光器[J]. 光电工程, 2007, **34**(5): 23~26
- 4 Ding Shuanghong. Theoretical and Experimental Research on All Solid-State Raman Lasers [D]. Jinan: Shandong University, 2006, 14∼16

丁双红.全固态拉曼激光器理论与实验研究[D].济南:山东大 学,2006.14~16

- 5 Wang Zhichao, Du Chenlin, Ruan Shuangchen. Research progress of all-solid-state yellow lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(1): 29~36 王志超, 杜晨林, 阮双琛. 全固态黄光激光器研究进展[J]. 激光 与光电子学进展, 2008, **45**(1): 29~36
- 6 J. T. Murray, R. C. Powell, N. Peyghambarian *et al.*. Generation of 1. 5-μm radiation through intracavity solid-state Raman shifting in Ba(NO₃)₂ nonlinear crystals[J]. Opt. Lett., 1995, **20**(9); 1017~1019
- 7 P. G. Zverev, T. T. Basiev, V. V. Osiko *et al.*. Physical, chemical and optical properties of barium nitrate Raman crystal [J]. *Optical Materials*, 1999, 11(4): 315~334
- 8 T. T. Basiev, A. A. Sobol, Y. K. Voronko *et al.*. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers[J]. *Optical Materials*, 2000, 15(3): $205 \sim 216$
- 9 H. M. Pask, J. A. Piper. Efficient all-solid-state yellow laser source producing 1. 2-W average power[J]. Opt. Lett., 1999, 24(21): 1490~1492
- 10 J. Findeisen, H. J. Eichler, P. Peuser *et al.*. Diode-pumped Ba (NO₃)₂ and NaBrO₃ Raman lasers[J]. *Appl. Phys. B. Lasers* and Optics, 2000, **70**(2): 159~162
- 11 Chen Huiting, Lou Qihong, Dong Jingxing et al.. Ba(NO₃)₂ external resonator Raman laser excited by 532 nm laser[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2005, 17(11): 1617~1620 陈薏挺, 楼祺洪, 董景星等. 532 nm 激光泵浦硝酸钡晶体产生 外腔拉曼激光[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(11): 1617~1620
- 12 Chen Huiting, Lou Qihong, Dong Jingxing et al.. Angular

distribution and pulse compression of stimulated Raman scattering in $Ba(NO_3)_2$ crystal[J]. Acta Photonica Sinica, 2006, **35**(9): 1285~1288

13 Liu Fengqin, Xia Hairui, Ran Donggang et al.. Raman spectra of BaWO₄ crystal [J]. The J. Light Scattering, 2006, 18 (3): 248~253

刘凤芹,夏海瑞,冉栋刚 等. BaWO4 晶体的拉曼光谱分析[J]. 光散射学报,2006,**18**(3):248~253

14 Wang Zhengping, Hu Dawei, Zhang Huaijin *et al.*. Ultra-violet stimulated Raman scattering of SrWO₄ crystal[J]. J. Inorganic Materials, 2009, 24(3): 563~566

王正平, 胡大伟, 张怀金 等. SrWO4 晶体的紫外受激拉曼散射 [J]. 无机材料学报, 2009, **24**(3): 563~566

- 15 Wang Zhengping, Hu Dawei, Zhang Huaijin et al.. High efficiency stimulated Raman scattering of BaWO₄ crystalp[J]. Chinese J. Lasers, 2009, 36(8): 2130~2134 王正平,胡大伟,张怀金 等. BaWO₄ 晶体的高效受激拉曼散射 [J]. 中国激光, 2009, 36(8): 2130~2134
- 16 Xiang Zheng, Jianhong Ge, Zhigang Zhao et al.. 1. 9 W flashlamp-pumped solid-state 266 nm ultraviolet laser[J]. Chin. Opt. Lett., 2009, 7(6): 502~504
- 17 Yushi Kaneda, Shigeo Kubota. Theoretical treatmen, simulation, and experiments of doubly resonant sum-frequency mixing inan external resonator [J]. Appl. Opt., 1997, 36(30): 7766~7775