

一种新型晶体 $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 的非线性 光学性能研究

张少军 孙连科 王正平 陈焕矗 张树君 程瑞平
(山东大学晶体所, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)
王青圃 赵圣之 张行愚
(山东大学光学系, 济南 250100)

摘 要 计算和测量了 GCOB 晶体的相位匹配曲线, 理论计算与实验测量结果符合的很好。用电光调 Q 的 Nd:YAG 激光器对 5 mm 长的 GCOB 晶体进行了倍频研究, 得到了 26.7% 的倍频转换效率。并与同样长度的 BBO 晶体进行比较, 得出了 GCOB 晶体的有效非线性光学系数接近 BBO 晶体的有效非线性光学系数的结论。

关键词 $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ 晶体, 非线性光学性能, 相位匹配角。

近年来, 蓝绿色激光在工业、医学和信息存储与处理等方面得到了广泛应用。利用非线性光学晶体将 Nd:YAG 等激光器发射的近红外激光的频率进行转换来得到可见的蓝绿激光是最常用的和最普通的方法。这几年, 中国的非线性光学晶体, 如 KTP、BBO、LBO 等, 因其优良的非线性光学性能均受到全世界使用者的广泛好评。然而, 这些晶体的一个共同问题就是比较难生长和生长周期长, 难以得到大尺寸可应用的晶体器件和晶体的价格昂贵。

最近, 一种新型的硼酸盐类非线性光学晶体 $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ [简写 GCOB] 受到了人们的广泛关注^[1-3]。日本的 Makoto Iwai^[2] 和法国的 Aka^[3] 等人报道了 GCOB 晶体的生长方法和物理光学性质, 这种晶体具有与 BBO 晶体相当的有效非线性光学系数, 完全克服了 BBO 晶体存在的怕潮的缺点。GCOB 晶体的生长周期非常短, 而且可以得到长度为上百毫米的优质大体块单晶。本文报道了山东大学晶体材料研究所生长的 GCOB 晶体非线性光学性质的研究和测量结果。

GCOB 晶体采用传统的射频加热丘克拉斯基 (Czochralski) 提拉法生长, 其熔点为 1480°C 。GCOB 晶体为单斜双轴晶系, 空间群为 C_m , 点群为 m 。晶胞参数为: $a = 0.80937$ nm, $b = 1.6013$ nm, $c = 0.35579$ nm, $\beta = 101.27^\circ$ 。物理学晶轴与结晶学晶轴的相对取向如图 1 所示。

GCOB 晶体无吸收峰的透光波段为 320~ 2600 nm。晶体主轴折射率的塞耳迈耶尔 (Sell-

meier) 方程为:

$$\left. \begin{aligned} n_x^2 &= 2.87968 + 0.0237974/(\lambda^2 - 0.0166759) - 7.34905 \times 10^{-5}\lambda^2, \\ n_y^2 &= 2.96069 + 0.0261989/(\lambda^2 - 0.0133786) - 3.17661 \times 10^{-5}\lambda^2, \\ n_z^2 &= 2.99098 + 0.0264639/(\lambda^2 - 0.0137279) - 6.94341 \times 10^{-5}\lambda^2. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 λ 为波长, 其量纲是 μm 。

我们首先计算了 GCOB 晶体 Nd:YAG 1064 nm 激光的倍频相位匹配曲线。双轴晶体的折射率面是 $n_1'(\theta, \varphi)$ 、 $n_1''(\theta, \varphi)$ 和 $n_2'(\theta, \varphi)$ 、 $n_2''(\theta, \varphi)$ 共同决定的复杂曲面。在波法线方向 \mathbf{K} 上的两个折射率 n' 和 n'' , 可根据下面方程解出^[4]:

$$\frac{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{(n^{-2} - n_x^{-2})} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \varphi}{(n^{-2} - n_y^{-2})} + \frac{\cos^2 \theta}{(n^{-2} - n_z^{-2})} = 0, \quad (2)$$

式中, n_x 、 n_y 、 n_z 为双轴晶的三个主折射率, 且 $n_x < n_y < n_z$ 。

由(1)式和(2)式, 可以求出 \mathbf{K} 方向上基频光和倍频光的折射率 $n_1'(\theta, \varphi)$ 、 $n_1''(\theta, \varphi)$ 和 $n_2'(\theta, \varphi)$ 、 $n_2''(\theta, \varphi)$, 而且 $n_1'(\theta, \varphi) > n_1''(\theta, \varphi)$ 。对于满足条件 $n_1'(\theta, \varphi) = n_2''(\theta, \varphi)$ 的所有 (θ, φ) 构成了 I 类相位匹配曲线, 对满足 $[n_1'(\theta, \varphi) + n_2''(\theta, \varphi)]/2 = n_2''(\theta, \varphi)$ 的所有 (θ, φ) 构成了 II 类相位匹配曲线。

双轴晶系的 I 类和 II 类相位匹配曲线的计算过程相对复杂, 至今未发现有相位匹配角的解析解, 必须借助计算机计算。我们编制了计算程序计算了 GCOB 晶体对 1064 nm 激光进行倍频的相位匹配曲线。计算结果如图 2 所示。

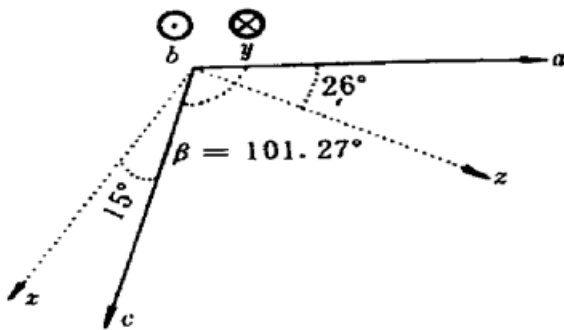


Fig. 1 Relative orientation of crystallographic (x , y , z) axes with regard to crystallographic axes (a , b , c) of GdCOB

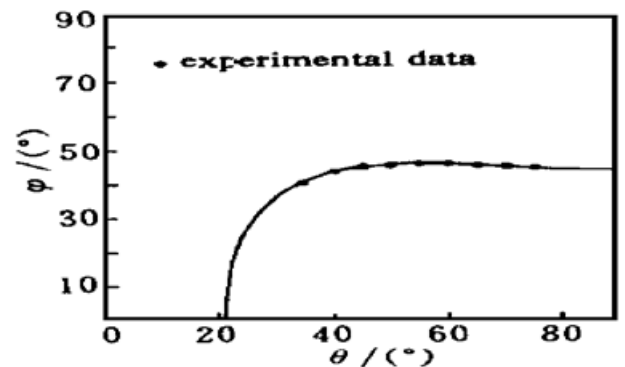


Fig. 2 Type-I phase matching angles for SHG of a 1.064 μm laser for GdCOB

从计算结果来看, GCOB 晶体对 1064 nm 激光只存在 I 类相位匹配过程, 不存在 II 类相位匹配过程。

为了验证理论计算结果, 根据图 2 所示的相位匹配角曲线, 加工了一块切角为 $\theta = 55^\circ$ 、 $\varphi = 40.5^\circ$ 的 GCOB 晶体, 晶体尺寸为 $5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 未镀增透膜。

实验装置如图 3 所示。图中的激光器为美国 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, 脉宽为 10 ns, 重复率为 10 Hz。

实验测量的可以实现相位匹配的 (θ, φ) 如图

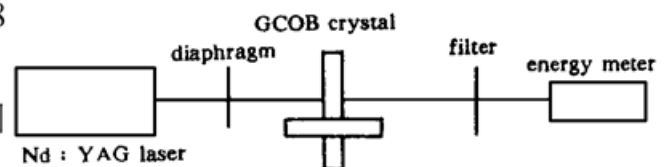


Fig. 3 Experimental setup for the measurement of the phase matching curve and the frequency-doubling conversion-efficiency

2 中●所示。与理论计算符合得很好。

测量了位相匹配角为 $\theta = 45^\circ$ 、 $\varphi = 45.1^\circ$ 倍频方向上的 GCOB 晶体倍频效率。实验中使用的能量计为美国 Molelectron 公司生产的 EPM-1000 智能型能量/功率计。如图 3 所示, 激光束经过直径为 $\Phi 3$ mm 光阑, 测得其能量为 $130 \text{ mJ} \pm 1.6 \text{ mJ}$ 。用滤色片滤去倍频以后光束中的 1064 nm 的光, 能量计测得的 532 nm 倍频光的能量为 $22.7 \text{ mJ} \pm 1.3 \text{ mJ}$ 。已知滤色片的 532 nm 透过率为 71%, 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 26.7%。为了比较, 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 32.3%。此结果说明 GCOB 晶体的有效非线性系数可能小于 BBO 晶体的有效非线性系数, 但相差不会很大。

结 论 实验表明, GCOB 晶体易生长和易得到大尺寸的优质体块单晶, 具有较大的有效非线性光学系数, 可以在比较宽的波段内实现相位匹配, 是一种非常有应用前景的非线性光学晶体。

参 考 文 献

- [1] Norrestam R, Nygron M, Bovin J D. Structural investigations of new calcium-rare earth oxyborates with the composition $\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$. *Chem. Mater.*, 1992, **4**(3) : 737~ 743
- [2] Iwai M, Kabayashi T, Furuya H *et al.*. Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (Re= Y or Gd) as new nonlinear optical material. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(3A) : L276~ L279
- [3] Aka G, Kahn-Harari A *et al.*. Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1997, **14**(9) : L2238~ L2247
- [4] 蒋民华. 晶体物理. 济南: 山东科学技术出版社, 1980. 480

Nonlinear Optical Properties of a New Crystal $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

Zhang Shaojun Sun Lianke Wang Zhengping
 Chen Huangchu Zhang Shujun Cheng Ruiping
*(Institute of Crystal Materials of Shandong University,
 State Key Laboratory of Crystal Materials, Jinan 250100)*
 Wang Qingpu Zhao Shengzhi Zhang Xingyu
(Optics Department, Shandong University, Jinan 250100)
 (Received 23 July 1998; revised 4 December 1998)

Abstract The phase-matching curve of GCOB crystal was calculated and experimentally measured. The measured data of phase-matching angle are well fit to the calculated curve. The second-harmonic generation conversion efficiency of a Q-switched Nd:YAG laser with a GCOB crystal of 5 mm in length is about 26.7%. Comparing its conversion efficiency with that of the same length BBO crystal, the effective nonlinear coefficient is estimated to be close to that of BBO crystal.

Key words $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal, nonlinear optical properties, phase-matching angle.