

文章编号: 0253-2239(2001)03-0305-04

用 ZCTC 晶体倍频半导体激光的紫光输出*

张光辉¹⁾ 许 东¹⁾ 吕孟凯¹⁾ 袁多荣¹⁾ 王新强¹⁾ 孟凡青¹⁾ 郭世义¹⁾ 任 诠²⁾

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

摘要: 报道了新型金属络合物非线性光学材料 ZCTC(硫氰酸锌镉)晶体的光学性质。测量了 ZCTC 晶体的折射率, 计算了其相位匹配角度。进行了半导体激光(LD)室温下直接倍频实验。当 808 nm 基频 GaAlAs 半导体激光功率为 473 mW 时, 获得了 390 μ W 404 nm 紫光输出。实验表明 ZCTC 晶体是一种优良的半导体激光倍频紫外非线性光学材料。

关键词: 半导体激光; 非线性光学晶体; 倍频; 蓝紫光

中图分类号: O734.0437.1 文献标识码: A

1 引 言

蓝紫和紫外微型激光在许多领域都有急需的应用, 主要用于信息存储、激光打印、彩色显示、高分辨光谱学及激光医疗等。蓝紫光和紫外微型激光的研究是当今世界的一个热点。实现蓝紫光的途径主要有二极管直接激射输出蓝紫光和经过频率转换输出蓝紫光^[1], 频率转换包括二极管激光的直接倍频和波导倍频。

GaN 为基底的蓝光二极管发展非常迅速。今年初日本 Nichia Chemical Industries 基于 GaN 的激光二极管(405 nm)已实现了 10000 小时的运转, 达到了商业化的要求, 第一只商品化的紫光激光管也开始展示^[2,3]。GaN 材料及器件的研究已取得很大的进展, 但仍有一些问题需要解决: 如进一步研究出晶格匹配更合适的衬底单晶材料。目前多采用蓝宝石作衬底材料, 由于晶格失配引起的界面处缺陷明显增多, 影响到器件的寿命。

自 70 年代 IBM 科研人员报道用 KLN 晶体进行 GaAs 半导体激光倍频以来, 利用非线性光学材料进行近红外激光直接频率转换的工作不少^[4-14]。所用晶体主要有 KN、KLN、BBO、LBO 等。由于二极管激光功率相对较低, 因此, 得到较高的转换效率大都需要谐振腔或者波导结构。谐振腔系统要求非常精密的温度及电学的反馈技术来满足稳定工作的需要。所用腔型有直型和环型腔。输出的蓝紫光波长大约

在 400 nm 附近, 转换效率也在不断提高。

利用准相位匹配技术制作的周期性波导倍频也输出了蓝光, 如 PPLN、KTP 及 RTA 等, 虽然它的转换效率较高, 但对波导系统来说, 对晶体的光学均匀性等要求很高, 制作较困难。因此, 我们认为半导体激光二极管的直接倍频相对来说是一个最直接的方案。

文献报道较多的 KN 晶体虽然非线性系数比较大, 也能实现非临界的相位匹配, 但匹配温度低, 在 -22 $^{\circ}$ C 附近, 温度半宽只有 0.5 $^{\circ}$ C。 a 切向晶体相位匹配范围为 843 nm~968 nm, 因此倍频输出的最短波长在 420 nm 附近。另外它的机械稳定性差, 在 40 $^{\circ}$ C 以上存在退极化现象。BBO 晶体的截止波长在 189 nm, LBO 晶体的截止波长在 160 nm, 它们的截止波长都较短, 但是它们的有效非线性系数不高。

CMTC(硫氰酸汞镉)晶体的截止波长 380 nm, 据文献报道它的非线性光学系数 d_{31} 达 16 倍的 d_{36} KDP, 实现了半导体激光的倍频蓝紫光输出^[15]。最近我们报道的 ZCTC 晶体具有和 CMTC 晶体相同的结构, 粉末倍频实验表明其倍频强度和 CMTC 晶体相当, 但截止波长却紫移了 90 nm, 在 290 nm。因此, ZCTC 晶体显示优良的紫外倍频性能。本文报道 ZCTC 晶体的折射率及相位匹配等光学性能和半导体激光直接倍频紫光实验。

2 ZCTC 晶体的结构及一般物化性能

ZCTC 晶体的化学式为 $ZnCd(SCN)_4$, 是我们继 CMTC[化学式为 $CdHg(SCN)_4$]非线性光学晶体后生

* 国家自然科学基金(69890230, 69778023)资助项目。

收稿日期: 2000-02-24; 收到修改稿日期: 2000-05-18

长的又一种新型金属络合物晶体。它采用籽晶溶液降温法或蒸发法生长。目前,用蒸发法生长的晶体尺寸可达 6mm × 6mm × 15mm。用四圆衍射仪测定 ZCTC 晶体结构。ZCTC 晶体属 $I\bar{4}$ 点群。四方晶系, 负单轴晶。晶胞参数为: $a = 1.1135(2)$ nm, $c = 0.4376(1)$ nm, 密度为 2.510 Mg/m^3 , 晶胞体积为 $V = 0.5462(2) \text{ nm}^3$ 。它无色透明、不解理、不潮解和风化, 熔点为 $355 \text{ }^\circ\text{C}$, 具有良好的热和机械性能。

3 ZCTC 晶体的线性光学性能

ZCTC 晶体具有良好的透光性能, 特别在蓝紫光波段。采用日立 340 型光谱仪测定了从紫外到红外范围内的透光光谱曲线, 如图 1 所示, 通光方向垂直 (110) 面, 通光长度为 1.47 mm。它的紫外截止波长为 290 nm, 透过率在 404 nm 处为 74.16%, 适合于紫光的倍频。

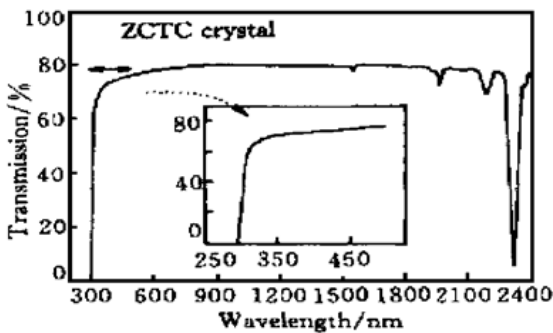


Fig. 1 The UV/visible/NIR spectrum of ZCTC crystal

用 V 棱镜法测量了 ZCTC 晶体在可见波段的两个主折射率。所用波长为钠灯、汞灯、氢灯和氦灯的 7 条谱线。晶体样品沿光轴方向被加工成直角, 其误差小于 $1'$ 。将其放在 V 棱镜块的 V 形槽中, 在它的表面涂上折射率与其相近的匹配油, 准直的单色光垂直入射到 V 棱镜的一侧, 光束通过带 V 形槽的玻璃块和晶体样品, 从 V 棱镜的另一侧偏转出来, 读出偏转角度代入下面公式

$$n = \left[N^2 + \sin\theta \sqrt{N^2 - \sin^2\theta} \right]^{0.5},$$

式中 n 为样品折射率, N 为 V 棱镜块的折射率, θ 为偏转角度。用偏振片可分辨出寻常光的折射率 n_o 和非常光折射率 n_e 。用最小二乘法进行拟合, 得出 ZCTC 晶体的主折射率色散方程

$$n^2 = a + b/(\lambda^2 - c) - d/(e - \lambda^2),$$

式中 a, b, c, d, e 均为折射率色散系数, λ 为波长。其折射率拟合系数见表 1, 折射率色散曲线如图 2 所示。

Table 1 Dispersion constants

	a	$b/\mu\text{m}^2$	$c/\mu\text{m}^2$	$d/\mu\text{m}^2$	$e/\mu\text{m}^2$
n_o	3.30681	0.02564	0.05141	0.02564	0.05141
n_e	2.88293	0.02001	0.03114	0.02001	0.03114

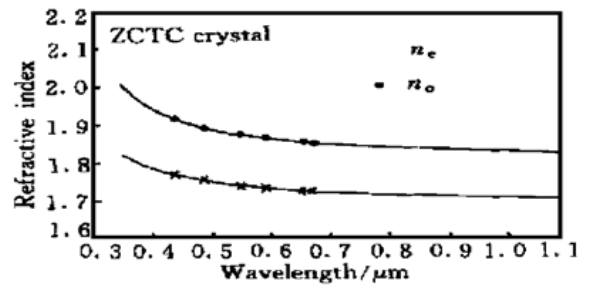


Fig. 2 The dispersion curves of ZCTC crystal

4 ZCTC 晶体的倍频紫光输出

对晶体相位匹配角进行了计算。由主折射率色散方程可得到基频光和倍频光的寻常光和非常光折射率 $n_o(\omega), n_e(\omega), n_o(2\omega), n_e(2\omega)$ 值, 其中 ω 为基频光频率, 2ω 为倍频光频率。对于负单轴晶体, I 类相位匹配角度公式为

$$\theta(I) = \arcsin \left[\left| \frac{n_e(2\omega)}{n_o(\omega)} \right|^2 \frac{n_o^2(2\omega) - n_o^2(\omega)}{n_o^2(2\omega) - n_e^2(2\omega)} \right]^{0.5},$$

由此可求得 ZCTC 晶体在 808 nm 时, I 类相位匹配角度为 $\theta_m(I) = 51.07^\circ$ 。

对于负单轴晶体, II 类相位匹配角度满足下面公式

$$n_o(\omega) + \frac{n_o(\omega) n_e(\omega)}{[n_o^2(\omega) \sin^2\theta_m + n_e^2(\omega) \cos^2\theta_m]^{0.5}} = \frac{2n_o(2\omega) n_e(2\omega)}{[n_o^2(2\omega) \sin^2\theta_m + n_e^2(2\omega) \cos^2\theta_m]^{0.5}}.$$

利用计算机数值求解, 可得到 $\theta_m(II)$ 。我们求得了 ZCTC 晶体几种常用波长的相位匹配角度, 见表 2。

Table 2 Phase matching angles of several wavelengths

PM wavelength/nm	PM type I	PM type II
808	51.07°	-
809	50.97°	-
810	50.88°	-
830	48.99°	-
860	46.46°	77.17°
950	40.34°	61.98°
980	38.68°	58.78°
1064	34.72°	51.74°

根据 808 nm I 类相位匹配的角度可计算得倍频晶体加工面与晶体自然生长面 (110) 面夹角为 $123^\circ 22'$, 其中 (110) 面的衍射角为 5.568° 。沿此角度

加工可得 I 类位相匹配实验用样品。

激光二极管直接倍频输出紫光装置光路如图 3 所示。其中激光二极管为中国科学院半导体所产 QW-1000 型, 最大连续输出功率为 1 W, 中心波长为 808 nm。激光二极管采用电源为半导体所产 QW2003 型半导体激光器驱动电源; 激光二极管由两块制冷片控温, 控温仪为天津产 XMT102 型, 温控电源为大华公司产品 DH1715-4D 型, 工作温度控制在 20 ℃; 半导体激光聚焦耦合系统由 $\Phi = 5.0$ mm 的微透镜组组成。ZCTC 晶体尺寸为 4 mm × 4 mm × 3 mm, 通光方向长度为 3 mm; 滤色片为日本产, 808 nm 完全不透, 404 nm 透过率为 77.1%; 功率计为中国科学院物理所产 LP-3A 型, 分辨率为 1 μ W。聚焦系统将激光二极管光束会聚成大约 0.5 mm × 0.5 mm 的光斑, 沿相位匹配方向注入 ZCTC 晶体, 产生 404 nm 的倍频紫光输出, 滤光片滤掉波长 808 nm 的基频光, 由光功率计测得 404 nm 的紫光输出功率。对 I 类位相匹配测得基频光与输出倍频光的功率关系曲线如图 4 所示。所用晶体及聚焦透镜均未镀增透膜, 晶体出光阈值为 40 mW, 当入射基频光为 473 mW 时, 获得倍频 404 nm 紫光 390 μ W。

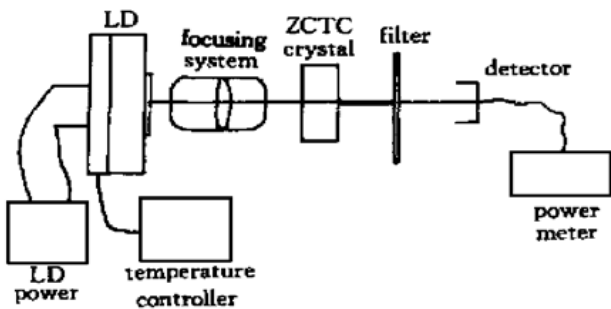


Fig. 3 Experimental setup for frequency doubling of GaAlAs using ZCTC crystal

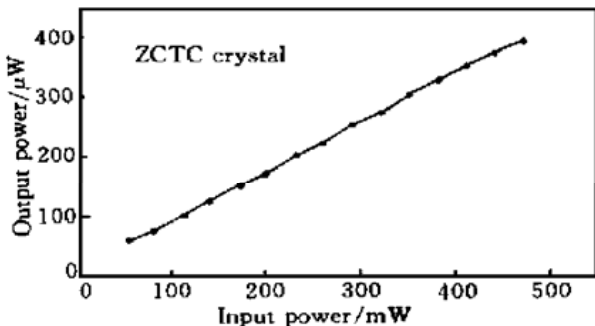


Fig. 4 Power of the generated second harmonic in dependence of the fundamental power

二次谐波的强度正比于基波光的功率密度。为了获得尽可能高的倍频转换效率, 必须对基波光进

行最佳聚焦。半导体激光器发出的激光发散角很大, 并且是不对称的(在垂直的两个方向上发出光束的发散角不同)。因此, 通常需要激光束的整圆、准直和再聚焦系统来进行校正。我们相信通过镀膜和寻找 ZCTC 晶体的最佳长度和最佳聚焦条件, 可以得到更高的紫光输出效率。

结论 ZCTC 晶体是我们发现的金属络合物体系中的又一种可用于半导体激光直接倍频获得蓝紫光输出的晶体。它具有和 CMTC 晶体相同的结构和相近的性能, 它的紫外截止波长却紫移了 90 nm, 更适合短波长的倍频输出。本文报道了 ZCTC 晶体的折射率及 808 nm~ 1064 nm 的相位匹配情况, 在 808 nm 波长处实现了半导体激光的紫光输出。该晶体可望成为优良的紫外半导体激光倍频非线性光学材料。

参 考 文 献

- [1] Webjorn J, Waarts R G. Frequency doubling offers advantages for blue lasers. *Laser Focus World*, 1998, **34**(5): 135~ 142
- [2] Nakamura S, Senoh M, Shirachi Nagahama *et al.*. InGaN/GaN/AlGaIn-based violet laser diodes with a lifetime of more than 10,000 hours, *2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, Chiba, Japan, Sept. 29, 1998. 371~ 376
- [3] Landwehr G. Gallium-nitride versus zinc-selenide lasers: A real issue?, *2nd Intern. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, Chiba, Japan, 1998. 3~ 8
- [4] Chun M K, Goldberg L, Weller J F. Second harmonic generation at 421 nm using injection-locked GaAlAs laser array and KNbO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(13): 1170~ 1171
- [5] Goldberg L, Chun M K. Efficient generation at 421 nm by resonantly enhanced doubling of GaAlAs laser diode array emission. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(3): 218~ 220
- [6] Dixon G J, Tanner C E, Wieman C E. 432 nm source based on efficient second-harmonic generation of GaAlAs diode-laser radiation in a self-locking external resonant cavity. *Opt. Lett.*, 1989, **14**(14): 731~ 733
- [7] Kozlovsky W J, Lenth W, Latta E *et al.*. Generation of 41 mW of blue radiation by frequency doubling of a GaAlAs diode laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(23): 2291
- [8] Ouwerkerk M. Potassium lithium niobate: A frequency doubler for (Al, Ga)As lasers. *Adv. Mater.*, 1991, **3**(7/8): 399~ 401
- [9] Zhang N, Yuan D R, Tao X T *et al.*. Phase-matched second harmonic generation in new organic MHBA crystal. *Opt. Commun.*, 1993, **99**(3, 4): 247~ 251
- [10] Kozlovsky W J, Risk W P, Lenth W. Blue light generation by resonator enhanced frequency doubling of an extended cavity diode laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(5): 525~ 527
- [11] Hayasaka K, Watanabe M, Imajo H. Tunable 397 nm light source for laser cooling of Ca ions based on frequency doubling of diode laser. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(3B): 1595
- [12] Zimmerman C, Vuletic V, Hemmerich A *et al.*. All solid

- state laser source for tunable blue and ultraviolet radiation. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(18): 2318~ 2320
- [13] Beier B, Woll D, Scheidt M *et al.*. Second harmonic generation of the output of an AlGaAs diode oscillator amplifier system in critically phase matched LBO and BBO. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(3): 315~ 317
- [14] Bhawalkar J D, Mao Y, Po H *et al.*. High-power 390 nm laser source based on efficient frequency doubling of a tapered diode laser in an external resonant cavity. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(12): 823~ 825
- [15] Yuan Duorong, Xu Dong, Liu Mingguo *et al.*. Structure and properties of a complex crystal for laser diode frequency doubling: Cadmium mercury thiocyanate. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(5): 544~ 546

Violet Laser Output Based on Frequency Doubling of Diode Laser Using ZCTC Crystal

Zhang Guanghui Xu Dong Lü Mengkai Yuan Duorong Wang Xinqiang

Meng Fanqing Guo Shiyi

(National Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

Ren Quan

(Optics Department, Shandong University, Jinan 250100)

(Received 24 February 2000; revised 18 May 2000)

Abstract: Optical properties of a new type metal coordination complex nonlinear optical crystal zinc cadmium thiocyanate (ZCTC) are reported. Refractive index is measured and phase-matching angles are calculated. Direct frequency doubling of diode laser radiation has been achieved using ZCTC crystal at room temperature. With 473 mW input power of 808 nm GaAlAs diode laser, 390 μ W output at 404 nm violet light were produced. Experimental results show that ZCTC crystal is a promising excellent violet nonlinear optical material for frequency doubling of diode laser.

Key words: diode laser; nonlinear optical crystal; frequency doubling; blue-violet laser