

文章编号: 1001-5078 (2006) 08-0651-04

## 钨酸钡单晶的生长及其受激拉曼特性

臧竞存<sup>1</sup>, 李 晓<sup>1</sup>, 谢丽艳<sup>1</sup>, 邹玉林<sup>1</sup>, 张东香<sup>2</sup>, 冯宝华<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022; 2. 中国科学院物理研究所光物理重点实验室, 北京 100080)

**摘 要:**采用提拉法生长出了 BaWO<sub>4</sub> 晶体。采用波长 532nm 的皮秒激光激发, 观察到室温下的受激拉曼光, 对受激拉曼光斑进行了讨论。在散射光谱中观察到从 484 到 755nm 共 8 条谱线, 测得第一级斯托克斯光和第二级斯托克斯光的阈值分别为 3.5mJ 和 6.5mJ。晶体的抗强光损伤大于 20GW/cm<sup>2</sup>。

**关键词:**受激拉曼散射; BaWO<sub>4</sub>; 晶体生长

**中图分类号:** TB34; TN244

**文献标识码:** A

## Investigation of BaWO<sub>4</sub> Single Crystal Growth and Stimulated Raman Scattering Property

ZANG Jing-cun<sup>1</sup>, LI Xiao<sup>1</sup>, XIE Li-yan<sup>1</sup>, ZOU Yu-lin<sup>1</sup>, ZHANG Dong-xiang<sup>2</sup>, FENG Bao-hua<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

2. Key Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** In the paper, BaWO<sub>4</sub> single crystal has been grown by mean of the Czochralski method. The stimulated Raman scattering (SRS) spectrum of crystal is measured, and the formation of Raman facula is discussed. Nine Raman emission peaks is observed and assigned. The threshold of first Stokes and second Stokes are 3.5mJ and 6.5mJ respectively. The damage threshold is above 20GW/cm<sup>2</sup>.

**Key words:** SRS; BaWO<sub>4</sub>; crystal growth

### 1 引 言

目前对激光波长进行扩展主要有两种方法:一是借助于非线性光学技术对已有的波长进行频率转换,二是开发能发射新波长的激光晶体<sup>[1]</sup>。拉曼频移技术是利用拉曼介质的受激拉曼散射(Stimulated Raman Scattering, SRS)效应,对激光进行频率转换,从而获得新波长激光的一种非线性光学技术。拉曼频移技术移动的光谱范围大,可扩展到深紫外,尤其是随着调 Q、锁模技术的不断成熟,这种技术将成为激光频率转换的一个重要发展方向<sup>[2]</sup>。

上世纪 80 年代人们提出一些含钠、钡、铅的硝酸盐形成的人工晶体可能成为有前途的拉曼激光材料,其中 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 晶体的线宽只有 0.4cm<sup>-1</sup>,在 532nm 波长的拉曼增益高达 47cm/GW<sup>[3]</sup>。对纳秒

激光脉冲, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 晶体 SRS 量子转换效率高达 80%。但是对于 25ps 脉冲激光,其 SRS 阈值比纳秒脉冲高十倍,因为该晶体振动激发的弛豫时间长达 30ps,这就限制了它在皮秒激光的应用。为了满足能在纳秒和皮秒都具有高增益的通用型拉曼激光晶体的要求,近年来俄国普通物理研究所激光材料和技术研究中心的 Basiev 等<sup>[4]</sup>提出了能满足上述要求的包括钨酸钡(BaWO<sub>4</sub>)在内的几种钨酸盐和钼酸盐晶体。他们指出 BaWO<sub>4</sub> 晶体是一种很有发展前景的拉曼晶体,它的稳态拉曼增益接近 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

基金项目:中国科学院物理研究所光物理开放实验室基金资助。

作者简介:臧竞存(1947-),男,教授,现从事激光晶体和发光材料研究。E-mail: zangjc@bjpu.edu.cn

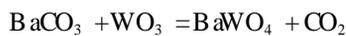
收稿日期: 2006-03-22

晶体,瞬态拉曼增益为  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  晶体的 3 倍<sup>[5]</sup>。2000 年 Cemy 等<sup>[6]</sup>测得  $\text{BaWO}_4$  晶体的线宽 Nd YAG 基波 (40ps) 和二次谐波 (28ps) 抽运,采用比  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  晶体略宽 ( $1.6\text{cm}^{-1}$ ),但它的振动激发弛豫时间仅 6 ps,这有利于它在皮秒激光中的应用。用锁模单通路实验装置,两者的斯托克斯转换效率分别达 30% 和 15%, $\text{BaWO}_4$  是目前在纳秒到皮秒范围产生频移的优良的拉曼晶体。并且  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  晶体的透光范围为  $0.35 \sim 1.8\mu\text{m}$ ,对  $1.8\mu\text{m}$  以后的激光不能进行频率转换。 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  晶体易潮解,机械性能不好。而  $\text{BaWO}_4$  晶体的透光范围为  $0.255 \sim 3.7\mu\text{m}$ ,且无潮解<sup>[7]</sup>。 $\text{BaWO}_4$  作为一种优良的拉曼晶体,近年来国内外已经对其进行了不少研究<sup>[8-11]</sup>,进一步深入全面的实验研究和理论探讨仍然十分必要。

## 2 实验

### 2.1 $\text{BaWO}_4$ 晶体的生长

晶体生长的原料为光谱纯的  $\text{BaCO}_3$  与  $\text{WO}_3$ ,按 1 的摩尔比配料。将称好的料均匀混合后放入铂坩埚 (尺寸为:  $55\text{mm} \times 35\text{mm}$ ) 中,在大气气氛中提拉法 (Czochralski) 生长单晶。固相反应的方程式为:



晶体生长设备为 DJ-400 型单晶炉,采用中频感应加热,控温精度达  $\pm 0.2$ 。生长出的单晶无色透明,光学质量良好。图 1 为钨酸钡单晶照片。晶体生长具体工艺参数及晶体尺寸见表 1。原晶在 1200 退火 3h。退火后晶体经 X 射线仪定向,定向精度  $< 0.5^\circ$ ; 用内园切割机切割成尺寸为  $7.2\text{mm} \times 8.8\text{mm} \times 33\text{mm}$  (a  $\times$  b  $\times$  c) 的晶棒,并将晶棒 c 轴的两个端面进行抛光作为实验样品。



图 1 提拉法生长的  $\text{BaWO}_4$  单晶

Fig 1  $\text{BaWO}_4$  crystal growth by Czochralski method

表 1 晶体生长的工艺参数

Table 1 the parameters of crystal growth

pulling direction	[001]
rotation rate/r.p.m	20
crucible size/mm	55 $\times$ 35
pulling rate/mm $\cdot$ h <sup>-1</sup>	2.0
temperature grads/ $\cdot$ cm <sup>-1</sup>	30
crystal size/mm	20 $\times$ 40

### 2.2 $\text{BaWO}_4$ 晶体拉曼光谱的测试

实验采用立陶宛生产的 PL2143B 型 Nd YAG 激光器作为抽运光源, $\text{BaWO}_4$  晶体拉曼光谱的测试实验装置如图 2 所示。抽运光 E 矢量与晶体 c 轴平行。激发光源采用闪光灯抽运 Nd YAG 晶体,产生  $1.064\mu\text{m}$  基频光,倍频后波长变为  $532\text{nm}$ ,脉冲宽度为 25ps,重复频率为 10Hz,高斯线型,最大输出能量为 40mJ,光束直径为 10mm。利用光阑使光束直径减小,以配合晶体大小。光束经过光阑后直径减小到 5mm。光谱测试采用了美国海洋光学公司生产的 HR2000 微型光纤光谱仪。

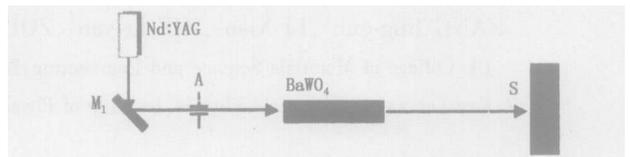


图 2 SRS 实验装置示意图:  $M_1$  为反射镜; A 为光阑; S 为光屏

Fig 2 experimental setup for SRS:  $M_1$ -high reflect, A-aperture, S-screen

## 3 结果与讨论

$\text{BaWO}_4$  晶体结构属于四方晶系,空间群  $C4C_{4h}^6 = I4_1/a(88)$ ,为白钨矿型。该晶体结构中的  $[\text{WO}_4]$  四面体产生的内  $A_g$  振动模频率为  $926\text{cm}^{-1}$ ,线宽为  $2.2\text{cm}^{-1}$ ,作为拉曼晶体  $\text{BaWO}_4$  单晶具有大的增益系数。实验中观察到的 SRS 光斑如图 3 所示。从图中可以看出,拉曼光斑是由几个同心光圈组成,这说明散射光是以一定的角度发散的, SRS 具有特殊的角度依赖性。逐渐增大抽运能量,达到 3.5mJ 时,在中心处出现一个黄色光斑,它对应于呈锥形发射的一级斯托克斯光,波长为  $559.3\text{nm}$ 。继续加大能量,黄色光斑逐渐变大,这主要是因为随着抽运能量的增大,一级斯托克斯光可以在较短的作用距离产生。当能量增大到 6.2mJ,黄色光圈内出现了一个黑色光圈,并且在黑色光圈外的黄光区内,紧挨黑色光圈出现了很窄的一个橙色光圈,其波长为  $589.9\text{nm}$ 。这种现象可解释为一级斯托克斯光与抽

运光能量成指数关系,随着能量增加一级斯托克斯光迅速变得足够强,以致可以作为强辐射源,此时四光子作用过程开始,在一级斯托克斯光中产生吸收锥体,同时产生一级反斯托克斯光和二级斯托克斯光<sup>[12-13]</sup>。随着抽运能量的增加,光斑显得更加清楚,但黑色和一个橙色光圈大小没有明显变化。继续增大能量在黄光区外还出现了肉眼可见的红光,它对应于更高级数的斯托克斯光。在遮避透射抽运绿光后,用示波器测定,黄光脉冲宽度与泵浦光为同一数量级。实验表明,激光光束通过晶体后,光斑有明显的扩大,说明 BaWO<sub>4</sub> 晶体有较强的自聚焦特性。

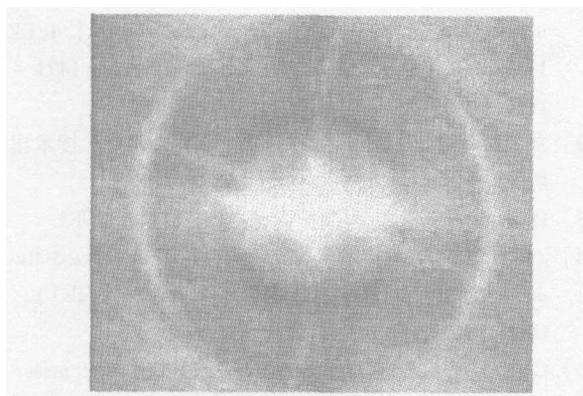


图 3 BaWO<sub>4</sub> 晶体的 SRS光斑

Fig 3 SRS spatial profile of BaWO<sub>4</sub>

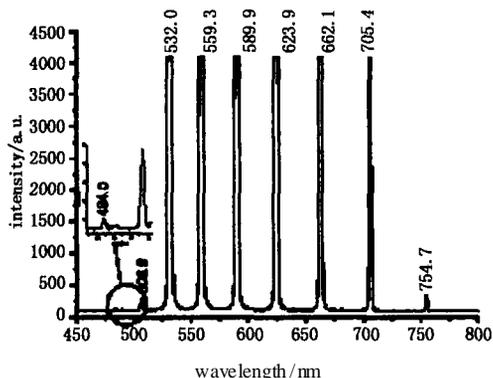


图 4 波长 532nm 激光激发 BaWO<sub>4</sub> 晶体的 SRS光谱

Fig 4 SRS spectrum of BaWO<sub>4</sub> crystal excited by 532nm laser

对于以上现象, P. G Zverev 等<sup>[15]</sup>指出吸收波矢  $K_{-1}$  (abs) 和一级反斯托克斯光波矢  $K_1$  的相位匹配满足条件  $2 * K_0 = K_1 + K_{-1}$  (abs), 其中  $K_0$  为抽运光波矢; 二级斯托克斯光波矢  $K_2$  的产生满足条件  $K_{-2} + K_1 = K_{-1} + K_0$ ; 三级斯托克斯光波矢  $K_3$  和二级反斯托克斯光波矢  $K_2$  满足条件  $K_{-3} + K_2 = K_{-1} + K_0$ 。由于抽运光与斯托克斯光是同向的, 所以  $K_{-2}$ 、 $K_1$  及  $K_{-3}$ 、 $K_2$  不可能与  $K_{-1}$ 、 $K_0$  在同一平面内, 于

是光就产生了发散。关于发散角, R. Chiao 等<sup>[16]</sup>指出发散角与晶体类型及长度无关, 晶体的温度对其影响也较小, 主要是由汇聚抽运光束透镜的焦距及晶体和焦点间的距离来决定的。但是这种与光强相关的 SRS 光束以及其在空间上的发散对激光的输出是不利的, 它使光束的形成及其利用受到一定的局限。用单脉冲能量 40mJ 的 532nm 绿光激发, 激光光束通过晶体光轴, 晶体呈现出黄色, 测得的拉曼光谱如图 4 所示。图中拉曼光谱共有九个峰, 中间的六个峰最强, 这六个峰两边的两个峰较弱, 最左边的峰最弱。这九个峰对应的参数如表 2 所示。

表 2 拉曼光谱对应的参数值

Table 2 the parameters of the Raman spectrum

Type	wavelength /nm	wave-number $\nu/cm^{-1}$	line width $\nu/cm^{-1}$
Second anti-Stokes	484.0	20659.4	111.85
First anti-Stokes	506.9	19732.3	74.98
Pump beam	532.0	18806.8	167.48
First Stokes	559.3	17880.4	147.37
Second Stokes	589.9	16953.3	121.37
Third Stokes	623.9	16027.5	105.85
Fourth Stokes	662.1	15102.4	82.97
Fifth Stokes	705.4	14176.3	51.41
Sixth Stokes	754.7	13250.9	40.73

从试验结果来看, 一级斯托克斯光线宽与光谱宽基本相当, 并且线宽随着级数的增大而减小。计算得到 BaWO<sub>4</sub> 晶体的受激拉曼抽运阈值约为 0.19 GW/cm<sup>2</sup>, 晶体的抗强光损伤大于 20GW/cm<sup>2</sup>。图 4 是单脉冲能量为 5.6mJ 的激光激发的拉曼散射, 散射光强度远高于激发光强度。适当调整入射光角度, 可以抑制 532nm 抽运光, 增强受激拉曼光光强。这种单通拉曼装置结构简单, 但抽运光需要比较高的强度才能达到拉曼激光阈值, 对需要产生某个特定级次的光也没有选择性。因此如果要提高转换效率、降低 SRS 的阈值、提高输出光束质量, 可以采用多程或谐振腔拉曼激光装置。

#### 4 结论

通过 532nm 脉冲激光激发 BaWO<sub>4</sub> 晶体, 观察到 2 级反斯托克斯和 6 级斯托克斯受激拉曼散射光, 每级频移 926cm<sup>-1</sup>, 波长范围从 484nm 到 755nm。一级受激拉曼抽运阈值为 0.19GW/cm<sup>2</sup>, 晶体的抗强光损伤大于 20GW/cm<sup>2</sup>。采用拉曼晶体的激光频移技术具有结构简单、使用方便、性能稳定、适合在皮秒和纳秒范围的激光变频。作为激光频移的

拉曼激光晶体钨酸钡单晶具有十分重要的应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 葛文伟,张怀金,王继扬,等. BaWO<sub>4</sub> 多晶料的合成与优质单晶的生长 [J]. 人工晶体学报, 2005, 34 (1): 38 - 42
- [2] 臧竞存,单秉锐,邹玉林. 用于激光变频技术的 Raman 晶体研究动态 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32 (3): 372 - 377.
- [3] Kapukhin S N, Stepanov A I Generation of radiation in a resonator under conditions of stimulated Raman scattering in Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> crystals[J]. Soviet Journal of Quantum Electronics, 1986, 16 (8): 1027 - 31.
- [4] Basiev T T, Sobol A A, Zverev P G, et al Comparative spontaneous Raman spectroscopy of crystals for Raman lasers[J]. Applied Optics, 1999, 38 (3): 594 - 598
- [5] Basiev T T, Zverev P G, Sobol A A. Search and characterization of new crystals for Raman lasers[A]. Conferences digest 2000 conference on lasers and electro-optics Europe[C]. 2000
- [6] Cemy C P, Zverev P G, Jelinkova H, et al Efficient Raman shifting of picosecond pulses using BaWO<sub>4</sub> [J]. Optics Communications, 2000, 4, 15: 397 - 404.
- [7] Ge Wenwei, Zhang Huaijin, Wang Jiyang, et al The thermal and optical properties of BaWO<sub>4</sub> single crystal[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 276: 208 - 214.
- [8] Cemy C P, Zverev P G, Jabczynski J K, et al Efficient diode-pumped passively Q-switched Raman laser on barium tungstate crystal[J]. Optics Communications, 2002, 209: 403 - 409.
- [9] Cemy C P, Jelinkov H, Jabczynski J K, et al Diode and flashlamp pumped solid state Raman lasers[A]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2003, 5120: 505 - 508
- [10] Zverev P G, Basiev T T. Stimulated Raman scattering in tungstate and molybdate sheelite crystals[A]. Proceedings of CAOL '2003 1st International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers[C]. 2003, 1: 108
- [11] Cem ýP, Jelinková H, Basiev T T, et al Highly efficient picosecond Raman generators based on the BaWO<sub>4</sub> crystal in the near infrared, visible, and ultraviolet [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2002, 38 (11): 1471 - 1478
- [12] 郑顺旋. 激光喇曼光谱学 [M]. 上海:上海科学技术出版社, 1985.
- [13] D A朗. 喇曼光谱学 [M]. 北京:科学出版社, 1983
- [14] Zverev P G, Basiev T T, Prokhorov A M. Stimulated Raman scattering of laser radiation in Raman crystals[J]. Optical Materials, 1999, 11 (4): 335 - 352
- [15] Chiao R, Stoicheff B P. Angular dependence of maser-stimulated Raman radiation in calcite [J]. Physical Review Letters, 1964, 12 (3): 290 - 294.

## 日本研制出一体化激光镀膜测量装置

日本成功开发了名为“生物反射计 (Bio-Reflect Meter) BLUE SKY RM - 8000”的测量装置,一台装置可完成膜厚测定、附着性测定和吸附量分析等多种功能。该设备主要用于镀膜的研究与开发。该装置的量产款式在 2005 年 5 月 18 日东京举办的国际生物技术综合展上展出。

该装置利用激光以非接触方式测定镀在各种底材上的薄膜厚度。另外,配合使用该公司开发的溶液单元,还可进行吸附量分析及附着性测定,可从多个角度分析单分子的吸附特性。

该装置由日本产业技术综合研究所与 Microtec Niton 公司共同开发。综合使用了液膜流动法和光反射测定法。前者是指液体薄膜沿生物分子等吸附层表面向下流动时的流速测定。液膜流动法将试料板在含有生物分子等物质的水溶液中浸泡一定的时间后,将试料板的一部分在气体中快速曝露很短一段时间,然后对试料 2 点间的光反射强度变化,或者

干涉条纹等光学信号进行测定。光反射测定法使用激光光源和高灵敏度光敏二极管来测定光反射的偏振状态。通过这两种方法综合测定,实现了纳米级的高分辨率和可操作性。

## 雷声公司发展非机械式激光束控制技术

美国雷声公司为国防预先研究计划局的“灵巧控制光速”(STAB)项目开发了非机械式激光束控制技术,该项目采用的激光束控制技术称之为“光相控阵”(OPA)技术,采用平板电动液晶阵列控制激光器,将其发射光束分解为多个激光束,并减小大气衰减效应。

进一步发展“自适应光相控阵锁定单元”激光束控制技术,其重点放在空间激光束控制上。与目前采用环架式机械光学装置的激光器的点对点通信控制不同,“光相控阵”技术能使激光器光束分解为多个激光束,同时传给多个接收机,该技术除用于激光通信外,还可用于激光成像和其他用途。(黄提供)