

文章编号 1004-924X(2014)01-0039-05

## SrWO<sub>4</sub> 晶体受激拉曼散射的各向异性

张 芳, 王正平\*, 许心光\*

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

**摘要:**以四方晶系 SrWO<sub>4</sub> 晶体为例, 研究其非主轴偏振配置的受激拉曼散射特性。用 532 nm 皮秒脉冲激光作为泵浦源, 以单次通过的方式研究了 *a* 切 SrWO<sub>4</sub> 晶体的受激拉曼散射增益随泵浦光偏振方向的变化, 由此确定出拉曼增益的各向异性。针对由 [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 四面体对称伸缩引起的 924 cm<sup>-1</sup> 的最强频移的实验显示: 当入射光沿 *a* 轴和 *c* 轴偏振时, 拉曼增益系数出现两个极大值, 增益分别为 10.1 cm/GW 和 14.2 cm/GW; 当入射光沿 *a*, *c* 轴中分线方向偏振时, 拉曼增益系数出现两个极小值, 为 7.1 cm/GW。结合拉曼张量及非极性晶格振动模拉曼散射强度解释了上述物理现象, 证明了实验结果与理论相符。

**关键词:** 钨酸铈晶体; 受激拉曼散射; 增益系数; 各向异性

中图分类号: O734 文献标识码: A doi: 10.3788/OPE.20142201.0039

## Anisotropy of stimulated Raman scattering in SrWO<sub>4</sub> crystal

ZHANG Fang, WANG Zheng-ping\*, XU Xin-guang\*

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

\* Corresponding author, E-mail: zpwang@sdu.edu.cn, xgxu@sdu.edu.cn

**Abstract:** The relationship between stimulated Raman scattering characteristics and the polarization direction of a pump light was researched by taking an *a*-cut SrWO<sub>4</sub> crystal which belongs to the tetragonal crystal system as a research object. Using a 532 nm light as the pump source and a single passing way as implementation, the anisotropy for the SRS' gain of *a*-cut SrWO<sub>4</sub> crystal was determined. The experimental results on the strongest Raman frequency shifting of 924 cm<sup>-1</sup> come from the symmetrical stretching vibration of [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetrahedron show that the gain coefficients appear two maximum values of 10.1 cm/GW and 14.2 cm/GW respectively when the pump light is polarized on *a* and *c* axes, and the gain coefficients present two of the same minimal values of 7.1 cm/GW when the pump light is polarized along the bisector of *a* and *c* axes. The results are interpreted using a Raman tensor and the nonpolar Raman scattering intensity theory, which demonstrates that experimental results in this paper are in good agreement with that of the theory.

**Key words:** SrWO<sub>4</sub> crystal; stimulated Raman scattering; gain coefficient; anisotropy

收稿日期: 2013-05-21; 修订日期: 2013-07-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61178060); 教育部新世纪优秀人才计划资助项目 (NCET-10-0552); 山东省自然科学基金杰出青年基金资助项目 (JQ201218); 山东大学自主创新基金资助项目 (2012TS215)

## 1 引言

受激拉曼散射最早发现于 1962 年<sup>[1]</sup>,其研究和应用受到人们的广泛关注<sup>[2-5]</sup>。利用受激拉曼散射可以发展新型的黄、橙激光及人眼安全激光,在军事、海洋、医疗等领域有广阔的应用前景。与倍频、混频及光参量振荡等非线性变频技术相比,固体的受激拉曼散射具有材料可选择范围宽、谱线宽度和脉冲宽度窄、光束质量好、器件设计简单、价格低等优点。此外,与气体、液体的受激拉曼散射相比,固体的受激拉曼散射还具有增益系数高,热导率好等显著优势。

$\text{SrWO}_4$  晶体可用提拉法生长,生长周期短,尺寸大,光学质量好。该晶体是一种新型的、性能优良的固体拉曼材料,具有不潮解、机械性能好、透光波段宽、光损伤阈值高、拉曼谱线窄、散射截面大、增益系数高等优点,近年来其相关研究日益增多<sup>[6-20]</sup>。目前,与该晶体相关的受激拉曼散射研究均采用主轴偏振配置。本文首次研究了非主轴偏振配置的拉曼散射特性,确定出这种晶体拉曼增益的空间分布,即各向异性。这项工作对于  $\text{SrWO}_4$  拉曼器件的优化设计具有较好的指导意义,还可作为其它固体拉曼材料的研究和应用的参考。

## 2 晶体结构及实验装置

$\text{SrWO}_4$  晶体属于白钨矿结构,四方晶系,晶格常数为  $a=b=5.4078 \times 10^{-10}$ ,  $c=11.9316 \times 10^{-10}$ ,如图 1(a)所示。空间群为  $I4_1/a$ ,  $[\text{WO}_4]^{2-}$  为扁平状四面体,  $\text{Sr}^{2+}$  和  $[\text{WO}_4]^{2-}$  四面体在  $c$  轴方向上相间分布,呈四次螺旋排列,见图 1(b)。

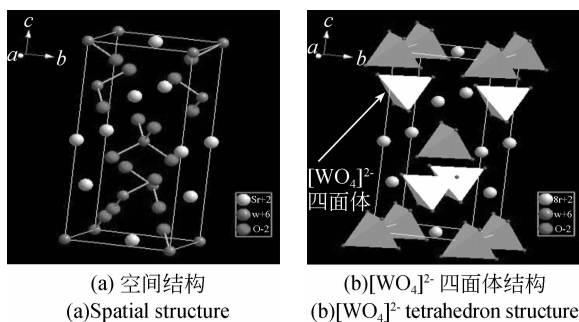


图 1  $\text{SrWO}_4$  晶体的结构

Fig. 1 Structures of  $\text{SrWO}_4$  crystal

受激拉曼散射的实验装置如图 2 所示。利用法国生产的型号为 HR800 的拉曼光谱仪来测量  $\text{SrWO}_4$  晶体的自发拉曼散射谱。激光光源为美国 Continuum 公司生产的型号为 PY61C-10 的染料锁模 Nd:YAG 脉冲激光器,波长为 1 064 nm,脉冲宽度为 25 ps,工作频率为 10 Hz。光束通过 C-KTP 晶体后波长倍频为 532.88 nm,脉冲宽度约为 20 ps。图中 M 为对 1 064 nm 高反 ( $R > 99\%$ ),对 532 nm 高透 ( $T > 85\%$ ) 的滤色片。  $\text{PP}_1$  和  $\text{PP}_2$  为格兰激光棱镜,通过  $\text{PP}_1$  的旋转可实现光束能量的连续变化,  $\text{PP}_2$  用于将光束偏振固定在竖直方向。光阑  $F_1$  和  $F_2$  的孔径分别为 4 mm 和 1 mm, T 为缩束系统, S 为分光镜。  $\text{SrWO}_4$  晶体 RC 沿  $a$  向切割,尺寸为  $5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 21.24 \text{ mm}$ ,两透光端面抛光,但未镀膜。 L 为对 532 nm 高反,对 560 nm 高透的滤波片。 P 为光谱仪探头,功率计型号为 LPE-1C(北京物科光电技术有限公司)。光谱分析仪型号为 HR4000CG-UV-NIR(Ocean Optics Corp.)。

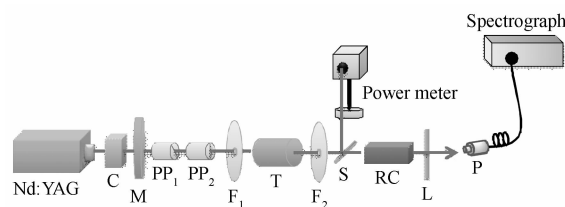


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up for stimulated Raman scattering (SRS)

## 3 实验结果及分析

$\text{SrWO}_4$  晶体的自发拉曼散射谱如图 3 所示。为了得到晶格的所有振动模式,入射光采用非偏振光,波长为 532 nm。图 3 中最强的拉曼频移发生在  $924.23 \text{ cm}^{-1}$  处,由群论以及晶格振动光谱学可以指认该频移源于  $[\text{WO}_4]^{2-}$  四面体的对称伸缩振动。在受激拉曼散射实验中得到的一级斯托克斯光的波长为 560.48 nm(见图 4),相对 532.88 nm 的泵浦光频移量为  $924.23 \text{ cm}^{-1}$ ,与自发拉曼散射的测试结果完全符合。

通过旋转拉曼晶体,即改变入射光偏振方向来研究  $\text{SrWO}_4$  晶体拉曼性能在空间的变化,即空间分布情况。在晶体刚产生一阶斯托克斯谱线

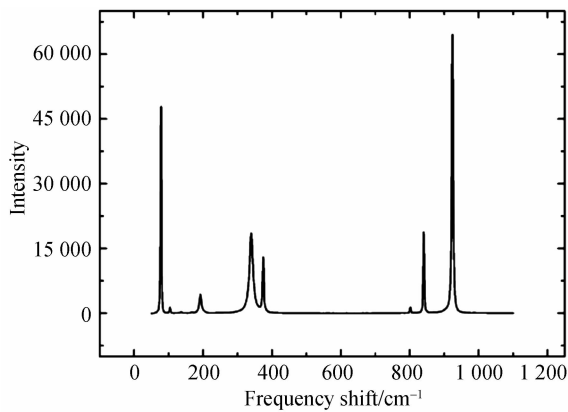


图 3 SrWO<sub>4</sub> 晶体的自发拉曼散射谱

Fig. 3 Spontaneous Raman scattering spectrum of SrWO<sub>4</sub> crystal

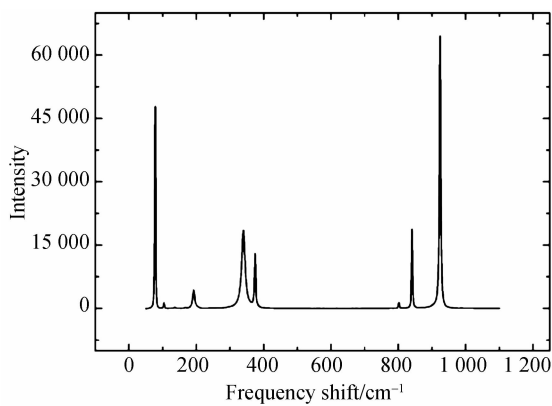


图 4 一级斯托克斯受激拉曼散射光谱

Fig. 4 Stimulated Raman scattering spectrum of the first Stokes line

时,记录晶体前的功率。利用阈值公式  $I = \frac{\text{晶体前的功率}}{\text{频率} \times \text{脉宽} \times \text{光阑孔径面积}}$ , 可得到一阶斯托克斯拉曼散射泵浦阈值的空间分布, 结果如图 5 所示。整个阈值曲线呈现各向异性, 并且关于  $a$  轴对称分布。偏振方向在  $0^\circ$  及  $180^\circ$  时阈值最低, 为  $0.83 \text{ GW/cm}^2$ ; 在  $45^\circ$  及  $135^\circ$  时阈值最高, 为  $1.66 \text{ GW/cm}^2$ ; 在  $90^\circ$  时为  $1.17 \text{ GW/cm}^2$ , 阈值为  $0 \sim 45^\circ$ 。

由于泵浦光的脉宽  $20 \text{ ps}$  远大于晶格振动弛豫时间  $3.9 \text{ ps}$ <sup>[12]</sup>, 满足稳态工作条件, 利用稳态增益公式  $g \times L \times I = 25$ <sup>[11]</sup> ( $g$  为增益系数,  $L$  为晶体长度) 得到的 SrWO<sub>4</sub> 晶体一阶斯托克斯拉曼增益系数的空间分布, 如图 6 所示。整个增益曲线

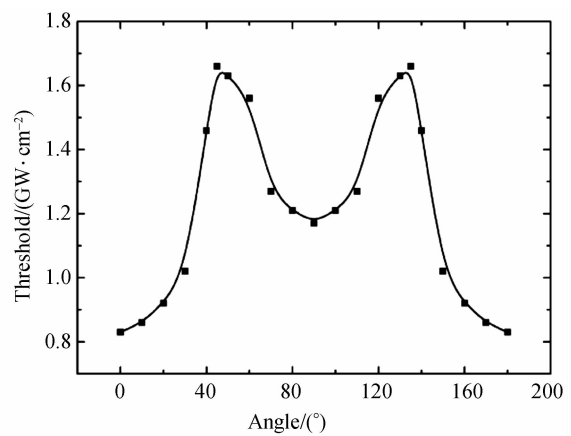


图 5 一级斯托克斯拉曼散射阈值随泵浦光偏振方向的变化

Fig. 5 Variation of the first Stokes threshold with polarization direction of incident pump light

同样呈现各向异性, 并且关于  $a$  轴对称分布, 与阈值的变化相反。增益系数的最大值出现在  $c$  轴偏振入射时, 即  $0^\circ$  及  $180^\circ$  方向, 为  $14.2 \text{ cm/GW}$ ; 最小增益系数出现在泵浦偏振沿  $a$  轴和  $c$  轴的平分线时, 即  $45^\circ$  及  $135^\circ$  方向, 为  $7.1 \text{ cm/GW}$ ; 当泵浦偏振沿  $a$  轴时, 增益为  $10.1 \text{ cm/GW}$ 。通过测量拉曼散射光发现, 其偏振方向与入射泵浦光的偏振方向基本一致。

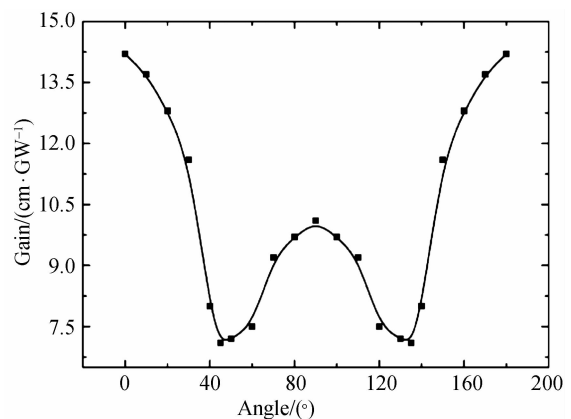


图 6 一级斯托克斯拉曼增益系数随泵浦光偏振方向的变化

Fig. 6 Variation of the first Stokes gain with polarization direction of incident pump light

上述实验结果与  $A_g$  振动模的拉曼张量有关, 根据非极性晶格振动模拉曼散射强度公式

$I_s \propto \sum_{q\beta} |e_{2\alpha} P_{q\beta}(i, n) e_{1\beta}|^2$ , 可以得到该张量只有

对角线有元素, 即具有  $\begin{bmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & c_2 \end{bmatrix}$  的形式。由

于  $c_1 < c_2$ , 在相同的泵浦功率密度下, 平行于  $c$  轴的偏振入射引起的散射强度大于平行于  $a$  轴的偏振入射, 因此平行于  $c$  方向偏振入射的拉曼阈值要低于平行于  $a$  方向偏振入射的情况, 与实验结果一致。当偏振入射沿  $a, c$  轴的平分线(即  $45^\circ$  或  $135^\circ$ )方向时, 入射光可分解为  $a, c$  两个偏振方向, 要激发出  $45^\circ$  偏振的拉曼光, 就必须激发出  $a, c$  两个方向偏振的拉曼光, 也就是泵浦能量应该满足  $a, c$  偏振拉曼输出的阈值。此时对于  $c$  偏振拉曼光而言, 泵浦能量应达到  $c$  偏振泵浦阈值的  $\sqrt{2}$  倍, 即  $0.83 \times \sqrt{2} = 1.17 \text{ GW/cm}^2$ ; 对于  $a$  偏振拉曼光而言, 泵浦能量应达到  $a$  偏振泵浦阈值的  $\sqrt{2}$  倍, 即  $1.17 \times \sqrt{2} = 1.65 \text{ GW/cm}^2$ 。综上所述, 只有满足泵浦能量大于  $1.65 \text{ GW/cm}^2$  时, 两个方向的偏振拉曼光才能同时输出, 形成  $45^\circ$  的偏振拉曼光, 这与实验值  $1.66 \text{ GW/cm}^2$  非常符合。在达到一级拉曼散射阈值之后, 继续增大泵浦能量, 得到拉曼散射光斑的变化, 如图 7 所示。中心最亮的白点为剩余泵浦光, 一级斯托克斯线为慢线(谱线宽), 强度在光轴方向上最大, 随着散射方向与光轴的偏离而逐渐减弱, 在观察屏上显示为以光轴入射点为中心的渐弱圆斑。高泵浦能量下出

现的二级斯托克斯线为锐线(谱线窄), 虽然强度也是在光轴方向上最大, 但在以光轴为中心的特定空间方向上出现次最大, 因此观察屏上的图案是以光轴入射点为中心的渐弱圆斑外套亮环。

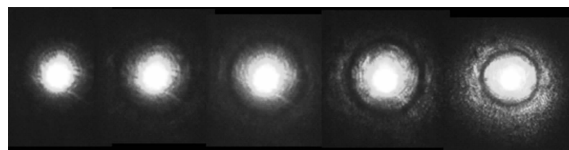


图 7 一级斯托克斯受激拉曼散射光斑

Fig. 7 Stimulated Raman scattering facula of the first Stokes line

## 4 结 论

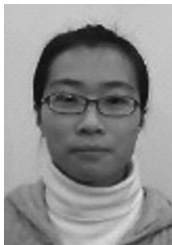
本文以  $532 \text{ nm}$  的皮秒脉冲激光为泵浦源, 研究了四方晶系的  $\text{SrWO}_4$  晶体受激拉曼散射的阈值和增益系数随泵浦光偏振方向的变化情况, 确定了该晶体拉曼增益的空间分布。实验发现, 其最强频移为  $924.23 \text{ cm}^{-1}$ , 相应的拉曼增益在  $c$  轴上最大, 为  $14.2 \text{ cm/GW}$ ; 在  $a$  轴上的拉曼增益为  $10.1 \text{ cm/GW}$ ; 最小的拉曼增益出现在泵浦光偏振沿  $a, c$  轴的中分线时, 为  $7.1 \text{ cm/GW}$ 。本文从拉曼张量的角度解释了上述物理规律, 分析结果与实验数据相符。本文的研究结果为  $\text{SrWO}_4$  拉曼器件的优化设计奠定了基础。

## 参考文献:

- [1] BASIEV T T, SOBOL A A, ZVEREV P G, *et al.*. Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering [J]. *Optical Materials*, 1999, 11(4): 307-314.
- [2] 胡大伟, 王正平, 张怀金, 等. 外腔型  $\text{YVO}_4$  拉曼激光器[J]. *光学精密工程*, 2009, 17(5): 975-979. HU D W, WANG ZH P, ZHANG H J, *et al.*. External resonator  $\text{YVO}_4$  crystal Raman laser [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(5): 975-979. (in Chinese)
- [3] PORTO S P S, SSCOTT J F. Raman spectra of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$  [J]. *Physical Review*, 1967, 157(3): 716-719.
- [4] 李文超, 张景茹, 孙宇超, 等. 硅拉曼激光器的设计与典型应用[J]. *光学精密工程*, 2013, 21(2): 308-315. LI W CH, ZHANG J R, SUN Y CH, *et al.*. Design and typical application of silicon Raman laser [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(2): 308-315. (in Chinese)
- [5] ZVEREV P G, BASIEV T T, SOBOL A A, *et al.*. Stimulated Raman scattering in alkaline-earth tungstate crystals [J]. *Quantum Electronics*, 2000, 30(1): 55-59.
- [6] VORONINA I S, IVLEVA L I, BASIEV T T, *et al.*. Active Raman media:  $\text{SrWO}_4 : \text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{BaWO}_4 : \text{Nd}^{3+}$ . growth and characterization [J]. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, 5(4): 887-892.

- [7] IVLEVA L I, BASIEV T T, VORONINA I S, *et al.*. SrWO<sub>4</sub> : Nd<sup>3+</sup>—new material for multifunctional lasers[J]. *Optical Materials*, 2003, 23: 439-442.
- [8] JELÍNKOVÁ H, ŠULC J, BASIEV T T, *et al.*. Stimulated Raman scattering in Nd : SrWO<sub>4</sub> [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2005, 2(1): 4-11.
- [9] DING S H, ZHANG X Y, WANG Q P, *et al.*. Highly efficient Raman frequency converter with strontium tungstate crystal [J]. *Quantum Electronics*, 2006, 42(1): 78-84.
- [10] JIA G, TU C, BRENIER A, *et al.*. Thermal and optical properties of Nd<sup>3+</sup> : SrWO<sub>4</sub>: a potential candidate for eye-safe 1.517 μm Raman lasers[J]. *Appl. Phys. B*, 2005, 81: 627-632.
- [11] 王正平,胡大伟,张怀金,等. SrWO<sub>4</sub> 晶体的紫外受激拉曼散射[J]. *无机材料学报*. 2009, 24(3): 563-566.  
WANG ZH P, HU D W, ZHANG H J, *et al.*. Ultra-violet stimulated Raman scattering of SrWO<sub>4</sub> crystal[J]. *Inorganic Materials*, 2009, 24(3): 563-566. (in Chinese)
- [12] BASIEV T T, ZVEREV P G, KARASIK A Y, *et al.*. Picosecond stimulated Raman scattering in crystals[J]. *Experimental and Theoretical Physics*, 2004, 99(5): 934-941.
- [13] FAN Y X, LIU Y, DUAN Y H, *et al.*. High-efficiency eye-safe intracavity Raman laser at 1 531 nm with SrWO<sub>4</sub> crystal [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, 93: 327-330.
- [14] FAN L, FAN Y X, DUAN Y H, *et al.*. Continuous-wave intracavity Raman laser at 1 179.5 nm with SrWO<sub>4</sub> Raman crystal in diode-end-pumped Nd : YVO<sub>4</sub> laser[J]. *Appl. Phys. B*, 2009, 94: 553-557.
- [15] CHEN X H, ZHANG X Y, WANG Q P, *et al.*. Diode side-pumped actively Q-switched Nd : YAG/SrWO<sub>4</sub> Raman laser with high average output power of over 10 W at 1 180 nm[J]. *Laser Phys. Lett.*, 2009, 6(5): 363-366.
- [16] CONG Z H, ZHANG X Y, WANG Q P, *et al.*. Efficient diode-end-pumped actively Q-switched Nd : YAG/SrWO<sub>4</sub>/KTP yellow laser[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(17): 2610-2612.
- [17] YANG F G, YOUI Z Y, ZHU Z J, *et al.*. End-pumped continuous-wave intracavity yellow Raman laser at 590 nm with SrWO<sub>4</sub> Raman crystal[J]. *Laser Phys. Lett.*, 2010, 7(1): 14-16.
- [18] DUAN Y M, ZHU H Y, ZHANG G, *et al.*. Efficient 559.6 nm light produced by sum-frequency generation of diode-end-pumped Nd : YAG/SrWO<sub>4</sub> Raman laser[J]. *Laser Phys. Lett.*, 2010, 7(7): 491-494.
- [19] DUAN Y M, YANG F G, ZHU H Y, *et al.*. Continuous-wave 560 nm light generated by intracavity SrWO<sub>4</sub> Raman and KTP sumfrequency mixing [J]. *Optics Communications*, 2010, 283: 5135-5138.
- [20] BAI F, WANG Q P, LIU Z J, *et al.*. Efficient 1.8 μm KTiOPO<sub>4</sub> optical parametric oscillator pumped within an Nd : YAG/SrWO<sub>4</sub> Raman laser [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(6): 813-815.

## 作者简介:



张 芳(1988—),女,山东淄博人,博士研究生,2010年于山东科技大学获得学士学位,主要从事全固态拉曼激光性能的研究。E-mail: yourszhangfang1988@126.com



许心光(1964—),男,山东威海人,博士,教授,主要研究领域为晶体物理、晶体器件和非线性光学,大口径KDP晶体生长与加工等。E-mail: xgxu@sdu.edu.cn

## 通讯作者:



王正平(1973—),男,江苏丰县人,博士,教授,主要研究领域为晶体物理、激光和非线性光学。E-mail: zpwang@sdu.edu.cn