

# 激光晶体 Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 的生长 及其光学性能

李铭华 高元凯 贾晓林 徐玉恒

刘景和

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150006)

(长春光学精密机械学院材料工程系, 长春 130022)

**提要** 在 LiNbO<sub>3</sub> 中同时掺入 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO, 生长了 Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体。它具有同 Nd : MgO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体相当的抗光损伤能力。Zn<sup>2+</sup> 离子的掺入, 不影响 Nd<sup>3+</sup> 离子在晶体中的光谱性质。可成为新型激光晶体。

**关键词** Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体, 抗光损伤, 光谱性质

## 1 引言

在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中, Nd<sup>3+</sup> 离子同样具有良好的激光性能, 且 Nd : LiNbO<sub>3</sub> 容易生长出大块完整的单晶体。但是, 由于 LiNbO<sub>3</sub> 本身的光损伤<sup>[1]</sup>, 限制了它在大功率条件下的使用。自从发现高掺镁(大于 1.6mol%) 可以提高 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的抗光损伤能力以来, Nd : MgO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体的研究成为人们关注的一个热点, 有可能取代价格昂贵、难于生长的 Nd<sup>3+</sup> : YAG 晶体, 成为应用广泛的新型激光晶体材料, 目前已在 Nd : MgO : LiNbO<sub>3</sub> 上实现了自倍频激光输出<sup>[2]</sup>。1990年 V. R. Volk 等人<sup>[3]</sup>报道了在 LiNbO<sub>3</sub> 中掺入高浓度 ZnO(6mol%), 也可获得与高掺 MgO 同样的抗光损伤效果, 将 LiNbO<sub>3</sub> 的抗光损伤能力提高两个数量级。我们在此基础上, 首次生长了 Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体, 本文报道了 Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体的生长, 并研究了其抗光损伤性能和光谱性能。

## 2 晶体生长

Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体采用熔体提拉法生长, 所用原料纯度均为 99.99%, 配料时 LiNbO<sub>3</sub> 采用固液同成分配比, 即 Li/Nb=48.6/51.4, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO 的掺入量分别为 0.3mol% 和 6mol%。在晶体生长过程中考虑到掺杂对生长过程的影响, 对晶体生长工艺进行了适当改进, 如增大轴向温度梯度(40℃/cm), 降低提拉速度(1~2 mm/h), 控制转速(20~30 r/min), 生长出的 Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体无条纹、气泡等缺陷。在晶体单畴化处理时, 将温度提高到 1220℃, 以保证晶体完全单畴化。晶体生长完毕, 经切割、研磨、抛光, 加工成 10×10×2.8 mm<sup>3</sup> 的样品, y 面通光, 通光长度为 2.8 mm。

### 3 抗光损伤阈值测试

采用直接观测晶体透射光斑变形的办法<sup>[4]</sup>半定量地测试了 Nd : LiNbO<sub>3</sub>, Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 和 Nd : MgO ( 5mol% ) LiNbO<sub>3</sub> 晶体的光损伤阈值, 测试光路如图 1 所示。由 Ar<sup>+</sup> 离子激光器发出的波长为 488 nm 的激光, 经光阑和凸透镜, 聚焦于置于透镜焦点处的晶体上, 透射光斑在观察屏上接收。由凸透镜焦距  $f$  和光阑直径  $d$ , 可计算出照射在晶体上的光束直径  $D = 4f\lambda/\pi d$ , 则照射在晶体上的光斑面积为  $\pi(D/2)^2$ 。

调节激光器的输出功率, 同时观察透射光斑的形状。当激光功率密度较小时, 晶体中不产生光损伤, 此时透射光斑为一圆形斑。当激光的功率密度逐渐增大到某一值时, 晶体内部产生光损伤, 此时透射光斑沿晶体  $c$  轴拉长, 发生畸变。我们把透射光斑开始变形时的激光功率密度定义为晶体产生光损伤的阈值, 测试结果列于表 1。从表 1 可见, 在 Nd : LiNbO<sub>3</sub> 中掺入 ZnO, 可以获得同高掺镁同样的抗光损伤效果。

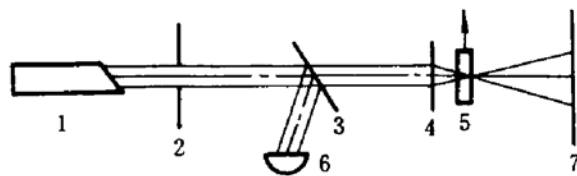


Fig. 1 Set-up for measurement of photo damage threshold

1—Ar<sup>+</sup> laser; 2—Light shed; 3—Beam splitter; 4—Len; 5—Crystal; 6—Power detector; 7—Screen

Table 1 Photo damage thresholds of crystals

Crystal	Threshold (W/cm <sup>2</sup> )	Crystal	Threshold (W/cm <sup>2</sup> )	Crystal	Threshold (W/cm <sup>2</sup> )
Nd : LiNbO <sub>3</sub>	$1.6 \times 10^2$	Nd : ZnO : LiNbO <sub>3</sub>	$9.7 \times 10^4$	Nd : MgO : LiNbO <sub>3</sub>	$9.6 \times 10^4$

### 4 光谱性能研究

#### 4.1 吸收光谱

吸收光谱的测试结果表明, ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 晶体在 0.3~2.5 μm 的波长范围内是透明的。图 2 给出了 Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> 和 Nd : LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收光谱, 二者基本一致, 说明 ZnO 的掺入, 没有给晶体带来附加的吸收峰, 这与 Zn<sup>2+</sup> 本身不产生吸收的结果相符。

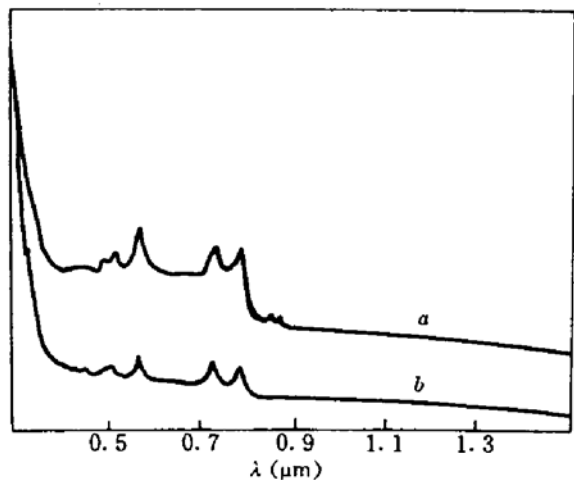


Fig. 2 Absorption spectra of Nd : LiNbO<sub>3</sub> (a) and Nd : ZnO : LiNbO<sub>3</sub> (b)

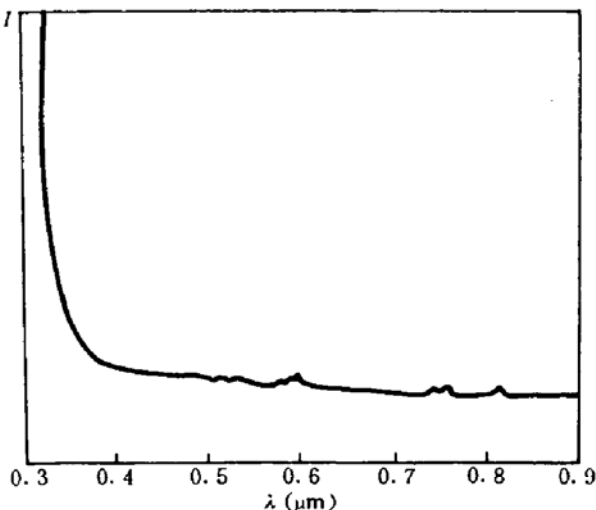


Fig. 3 Absorption spectrum of Nd : MgO : LiNbO<sub>3</sub>

图 3 是 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收光谱图,其中位于 545 nm 处的 Nd<sup>3+</sup> 离子吸收峰,与图 2 中 Nd:ZnO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体此波长处的吸收峰无明显差别。可见不论在 ZnO:LiNbO<sub>3</sub> 还是 MgO:LiNbO<sub>3</sub> 基质中,Nd<sup>3+</sup> 离子的吸收都与在纯 LiNbO<sub>3</sub> 基质中的吸收一致。

#### 4.2 荧光光谱

图 4 是 Nd:ZnO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的荧光光谱。这里只出现了 Nd<sup>3+</sup> 离子的发射,其中最强峰仍位于 1.09 μm 处,这是 Nd<sup>3+</sup> 离子 <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 跃迁产生的,利用此荧光发射,可实现激光输出。同属于 <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 跃迁发射的还有位于 1.115 μm 的一个峰;Nd<sup>3+</sup> 离子的 <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 跃迁发射位于 0.9 μm 附近,几条谱线峰值分别为 0.892 μm, 0.903 μm, 0.914 μm 和 0.934 μm; <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 跃迁发射在 1.4 μm 附近,峰值分别位于 1.384 μm, 1.395 μm, 1.414 μm。荧光光谱显示 Zn<sup>2+</sup> 离子并没有荧光发射。经测试,室温下 Nd<sup>3+</sup> 离子波长为 1.09 μm 的荧光发射的荧光寿命约为 100 μs,与文献[2]报道的 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的荧光寿命相当。

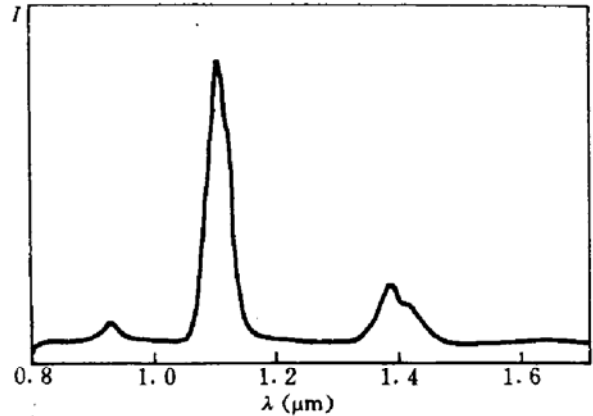


Fig. 4 Fluorescence spectrum of Nd:ZnO:LiNbO<sub>3</sub>

Nd:ZnO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的抗光损伤能力可以同 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体媲美,高掺 ZnO,可以获得与高掺 MgO 相同的结果。从离子本身情况看,Zn<sup>2+</sup> 离子与 Mg<sup>2+</sup> 离子相似,二者都没有外层价电子,当光照明无法电离出电荷载流子,因此不参加光折变过程;Zn<sup>2+</sup> 离子的半径(0.074 nm)与 Mg<sup>2+</sup> 离子的半径(0.072 nm)相当,可以认为 Zn<sup>2+</sup> 离子进入 LiNbO<sub>3</sub> 晶格,其占据格位情况和抗光损伤机理均与 Mg<sup>2+</sup> 相似,只有在高浓度掺杂时,才能提高晶体抗光损伤能力。

#### 参 考 文 献

- 1 G. E. Deterson et al., *J. Am. Cera. Soc.*, 1973, **56**: 570
- 2 T. Y. Fan, A. Cordova-Plaza et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, 1986, **3**(1): 140
- 3 T. R. Volk, V. I. Pryalkin et al., *Opt. Lett.*, 1990, **15**(18): 996
- 4 李铭华, 赵业权等. 中国稀土学报, 1992, **10**(2): 142

### Growth and Optical Properties of Laser Crystal Nd:ZnO:LiNbO<sub>3</sub>

Li Minghua Gao Yuankai Jia Xiaolin Xu Yuheng

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

Liu Jinghe

(Department of Material Engineering, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022)

**Abstract** A new laser crystal, Nd:ZnO:LiNbO<sub>3</sub> has been grown for the first time by doping Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO into to LiNbO<sub>3</sub>. The threshold of photo damage is as large as Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub>. Zn<sup>2+</sup> ions have no effect on the spectral properties of Nd<sup>3+</sup> ions in the LiNbO<sub>3</sub> crystal.

**Key words** Nd:ZnO:LiNbO<sub>3</sub> crystal, resistant of photot damage, spectral properties