

非线性光学铌酸钾锂晶体中 组分离子的分布*

万尤宝 徐科 徐军 潘守夔**

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 研究了用电阻加热引上法生长的铌酸钾锂晶体中组分离子的分布及其对晶体折射率和倍频性能的影响。

关键词 铌酸钾锂晶体, 引上法, 倍频, 相位匹配

1 引言

全固态蓝绿光激光器性能稳定、结构紧凑、可集成化,在光存储、光通讯和激光医疗仪器等方面有良好的应用前景,是当前国际上的一个研究热点。实现这个目标的一条可行途径是倍频半导体近红外激光实现蓝绿光输出。目前可对半导体近红外激光倍频的晶体是 $\text{KNbO}_3(\text{KN})$,但是,KN晶体的铁电单畴结构不稳定,温度超过 40°C 或受机械振动其铁电单畴结构会受到破坏,需要重新极化后才能使用。铌酸钾锂晶体($\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$, $0 < x < 0.5$; KLN)的有效非线性系数和KN相近,铁电畴结构稳定,调节晶体的组分,有可能稳定地实现 $790\sim 980\text{ nm}$ 半导体激光的倍频输出^[1],因而引起人们的广泛兴趣。曾报道用多种生长技术生长了KLN晶体^[2,3],但是晶体生长后的严重开裂限制了人们对其生长特性和性能的进一步研究。我们曾用中频加热引上法和电阻加热引上法生长了透明的KLN晶体^[4,5]。一般认为KLN晶体是固溶体,用引上法生长时有可能造成晶体中组离子浓度发生较大变化,因而可能引起晶体的折射率发生变化,影响晶体的倍频性能。本文研究了电阻加热引上法生长KLN晶体时,在一定大小的坩埚生长较小尺寸的KLN晶体中组离子分布情况,及其对晶体的折射率和相位匹配波长及相位匹配角等的影响程度。

2 KLN晶体中的离子浓度分布

2.1 晶体生长

将分析纯 Li_2CO_3 , 优级纯 K_2CO_3 和纯度为99.99%的 Nb_2O_5 在 300°C 左右烘烤5 h,除去其

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联络人。

收稿日期: 1999-02-04; 收到修改稿日期: 1999-03-15

中的水份,然后按物质的量的比为 $K_2O:Li_2O:Nb_2O_5 = 3:2 - y:5 + y$ ($-0.65 < y < 0.3$) 的比例称取晶体生长所需的原料,经充分研磨混合均匀后,用液压机将其压制成直径为 30 mm 的块料,在铂金坩锅中预先熔化。然后将预先已熔入直径为 30mm 铂金坩锅的原料在 1100°C 左右重新熔化,并在该温度恒温 4 h,用籽晶测试法调整熔体的表面温度接近固液平衡温度,在该平衡温度下种,恒温 30~45 min 后开始提拉。合适的引上速率为 0.5 mm/h,转速为 5~10 r/min。晶体生长经历收颈、放肩和等径过程。生长出的晶体全透明, a 轴取向生长的晶体尺寸一般为:长 15~20 mm,宽 4~12 mm,厚 4~7 mm。对 $a \times b \times c = 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3.1 \text{ mm}$ 样品,在 300~1200 nm 波段测得该样品沿 c 方向的透过光谱如图 1 所示。

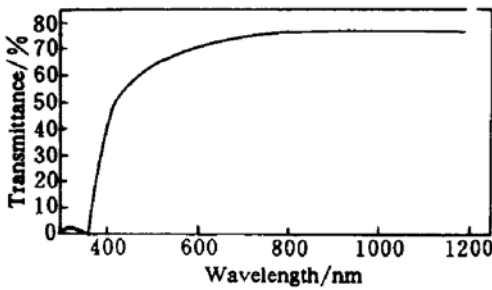


图 1 厚 3.1 mm 的 KLN 样品的透过光谱
Fig. 1 Transmittance of KLN crystal for a 3.1 mm-thickness sample

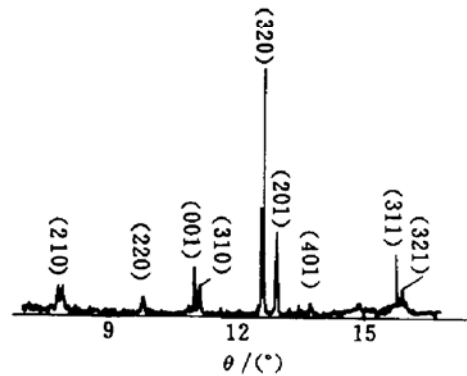


图 2 KLN 晶体的 X 射线衍射图
Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of KLN crystal

2.2 晶体中组分离子的浓度分布

KLN 晶体是从 $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ 三元系统中生长得到的固溶体晶体,用引上法生长时,由于组分离子的分凝,使固液界面处组分离子的浓度发生变化,从而使晶体中各离子的浓度发生变化。根据文献[6],晶体生长过程中 K_2O 的分配系数接近于 1,所以界面处液相中 K_2O 的浓度基本保持不变,晶体中 K 离子浓度也基本保持不变。然而, Li_2O 分配系数小于 1, Nb_2O_5 的分配系数大于 1。因此,随着晶体的生长,在固液界面处液相中 Li_2O 的浓度逐渐增加, Nb_2O_5 的浓度逐渐减小,使晶体中 Li 离子浓度逐渐增加,Nb 离子的浓度逐渐减少。

我们利用中国科学院北京高能物理研究所同步辐射中心的实验装置,用同步辐射 X 射线粉末衍射法精确测定了 KLN 晶体中不同部位的晶格常数,由晶格常数与晶体中 Nb_2O_5 浓度关系^[6]来计算 KLN 晶体中组分离子沿纵向变化的程度。测量所用的晶体为在 $y = -0.6$ 的熔体中沿 a 方向生长的晶体,晶体的尺寸为 $16 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 7.2 \text{ mm}$,将晶体的头部和尾部分别切取厚度为 $\sim 3.5 \text{ mm}$ 的样品,研磨成细粉末,剩下的晶体的头部和尾部相距 8.6 mm。测量所用的 X 射线波长为 0.15368 nm,温度为 25°C ,最小步长为 2.5 s。在该条件下进行了多次测量。图 2 为其典型的 X 射线粉末衍射图。对衍射图中衍射峰指标化并校正仪器误差后,计算得到晶体的晶格常数为:头部 $a = b = 1.25719 \text{ nm}$, $c = 0.40222 \text{ nm}$;尾部 $a = b = 1.25685 \text{ nm}$, $c = 0.40258 \text{ nm}$ 。以此晶格常数近似剩下晶体两端的晶格常数。根据文献[6]所描绘的晶格常数和晶体中 Nb_2O_5 浓度的关系,得出晶体中沿纵向 8.6 mm 长的范围内 Nb_2O_5 的浓度减少不会超过 0.06 mol-%,变化率近似为 $6.98 \times 10^{-3} \text{ mol-\%/mm}$ 。由于晶体中 K 离子的分配系数趋于 1,在

晶体中的浓度基本保持不变,由此估算出晶体中 Li 离子的浓度在该范围内增加不会超过 0.06 mol-%。

2.3 KLN 晶体中组分离子的浓度变化对晶体的折射率和倍频性能的影响

从上述长 8.6 mm 的晶体中制得尺寸为 $a \times b \times c = 4.7 \text{ mm} \times 3.7 \text{ mm} \times 7.1 \text{ mm}$ 的样品,在 150°C 下用 2000 V 直流电压进行极化,将极化好的样品对近红外钛宝石激光进行倍频。倍频的入射波长为 820 nm,带宽为 $\pm 1 \text{ nm}$,聚焦后光斑为 1 mm^2 ,获得 410 nm 的倍频激光输出。

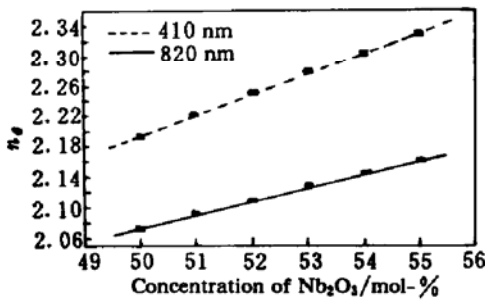


图 3 室温下 Nb₂O₅ 浓度与 n_e 的关系

Fig. 3 The dependence of n_e on the concentration of Nb₂O₅ at room temperature

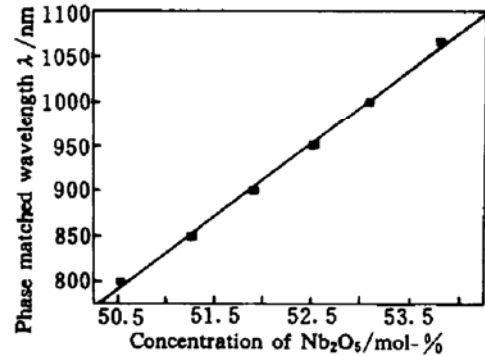


图 4 相位匹配波长与 Nb₂O₅ 浓度的关系

Fig. 4 Correlation between phase matched wavelength and concentration of Nb₂O₅

KLN 晶体的寻常折射率 n_o 基本上与 Nb₂O₅ 浓度无关,非寻常折射率 n_e 随 Nb₂O₅ 浓度呈线性关系^[7]。参考 W. Fortin 等的结果^[8],我们得出了波长为 820 nm 和 410 nm 时晶体中 Nb₂O₅ 浓度与 n_e 的关系如图 3 所示。由该图用计算机读出当晶体中 Nb₂O₅ 浓度发生 0.06 mol-% 的变化,波长为 820 nm 时, n_e 变化 1.05×10^{-3} ,变化率近似为 $1.22 \times 10^{-4}/\text{mm}$,波长为 410 nm 时, n_e 变化 1.66×10^{-3} ,变化率约为 $1.93 \times 10^{-4}/\text{mm}$ 。

由文献[8]中图 2 所示的相位匹配角和基波波长及 Nb₂O₅ 浓度的关系,得到 KLN 晶体在非临界相位匹配时 Nb₂O₅ 浓度与倍频波长的关系如图 4 所示。由图可以看出:820 nm 时,晶体中 Nb₂O₅ 的浓度发生 $1.22 \times 10^{-4}/\text{mm}$ 变化,相位匹配波长变化为 $\pm 0.51 \text{ nm}$,变化在入射光带宽范围以内,不会明显影响晶体的相位匹配。在入射波长为 820 nm 时,KLN 晶体的折射率分别为 $n_{10} = 2.230, n_{1e} = 2.086$; 倍频出的 410 nm 光的 $n_{20} = 2.401, n_{2e} = 2.230$ 。KLN 晶体为负单轴 I 类相位匹配,相位匹配角可以由下面公式计算

$$\sin(\theta_m) = [(n_{10}^{-2} - n_{20}^{-2}) / (n_{2e}^{-2} - n_{20}^{-2})]^{1/2} \quad (1)$$

得到 θ_m 为 90°。当 n_{2e} 发生 $1.93 \times 10^{-4}/\text{mm}$ 的变化时, θ_m 变化 2.9°。角度发生这么小的变化,可以通过调整晶体样品的位置来解决。

3 结 论

用电阻加热引上法在一定尺寸的坩埚中生长出较小尺寸全透明的 KLN 晶体;分析表明这种条件下生长出的晶体中组离子浓度变化比较小,不会对晶体的折射率和倍频性能产生明显的影响;倍频实验结果也得出一致的结论。

致谢 同步辐射粉末 X 射线衍射实验在中国科学院北京高能物理研究所同步辐射国家实验室进行,郑文莉、贾全杰等同志给予了大力帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- 1 J. J. E. Reid. Resonantly enhanced, frequency doubling of an 820 nm GaAlAs diode laser in a potassium lithium niobate crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(1):19~21
- 2 M. Ouwerker. Potassium lithium niobate: a frequency doubling for (Al,Ga)As lasers. *Adv. Matter*, 1991, **3**(7/8):339~401
- 3 M. Ferriol, G. Foulon, A. Brenier *et al.*. Laser heated pedestal growth of pure and Nd³⁺-doped potassium lithium niobate single-crystal fibers. *J. Crystal Growth*, 1997, **173**:226~230
- 4 Y. B. Wan, P. S. Kui, X. Jun *et al.*. Properties and growth of nonlinear Potassium Lithium Niobate crystal. *J. Synth. Cryst.*, 1998, (1):34~38 (in chinese)
- 5 Y. B. Wan, Y. P. Zhang, B. Q. Zhu *et al.*. Growth of ferroelectric Potassium Lithium Niobate crystals. *J. Synth. Cryst.*, has been received (in chinese)
- 6 B. A. Scott, E. A. Giess *et al.*. The tungsten bronze field in the system K₂O-Li₂O-Nb₂O₅. *Mat. Res. Bull.*, 1970, (5):47~56
- 7 T. Nagai, T. Ikeda. Pyroelectric and optical properties of potassium lithium niobate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1973, **12**(3):199~204
- 8 W. Fortin, G. E. Kugel. Second harmonic generation (SHG) in K₅Li₄Nb₁₀O₃₀ (KLN) and effect of non-stoichiometry. *Ferroelectrics*, 1997, **202**:183~191

The Distribution of Component Ions in Nonlinear Optic Potassium Lithium Niobate Crystal

Wan Youbao Xu Ke Xu Jun Pan Shoukui

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract The distribution of component ions in a potassium lithium niobate crystal grown by the resistance-heating Czochralski technique has been studied, the influence of the distribution on frequency-doubling properties of the crystal has also been studied.

Key words potassium lithium crystal, Czochralski technique, frequency-doubling, phase match