

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0437-03

近化学计量比掺镁铌酸锂晶体特性研究

陈亚辉, 姚江宏*, 颜博霞, 邓浩亮, 孔勇发, 许京军, 张光寅

(¹南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071; ²南开大学泰达应用物理学院 天津 300457)
³中国科学院红外物理国家重点实验室, 上海 200083

摘要 采用气相输运平衡技术,对同成分掺镁铌酸锂晶体薄片进行了近化学计量比处理。对处理后晶体的吸收特性、极化电场、抗光折变性能等进行了系统研究。实验结果表明,与同成分样品相比,近化学计量比掺镁铌酸锂晶体吸收边发生蓝移,光折变阈值提高4个量级,周期极化电场降低近1个量级。

关键词 人工晶体; 近化学计量比铌酸锂晶体; 气相输运平衡; 抗光折变; 畴反转

中图分类号 O437

文献标识码 A

Characteristics of Near-Stoichiometric MgO-Doped Lithium Niobate

CHEN Ya-hui, YAO Jiang-hong*, YAN Bo-xia, DENG Hao-liang, KONG Yong-fa,

XU Jing-jun, ZHANG Guang-yin

(¹ Photonics Center, College of Physical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China;
² Applied Physics School, TEDA College, Nankai University, Tianjin 300457, China;
³ National Laboratory for Infrared Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract Lithium niobate crystals with different MgO-doped concentrations were processed by vapor transport equilibration technique and the composition X_c ($[\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Nb}]$) of the prepared crystals was found to be 49.9 mol%. A blue shift from 320 to 306 nm for processed crystals was found and the processed crystals doped 2 mol.% MgO increased the photorefractive damage resistance by at least 4 orders of magnitude compared with congruent crystal. By applying an external electric field of 3.5 kV/mm, a periodically poled domain structure was obtained in the doped MgO (2mol.%) near-stoichiometric LiNbO₃ crystals.

Key words synthetic crystals; near-stoichiometric lithium niobate; vapor transport equilibration; photorefractive damage resistance; domain reversal

1 引言

近年来,采用准相位匹配技术,在周期极化铌酸锂晶体上进行光学频率转换的研究引起人们广泛的兴趣。目前,利用准相位匹配技术在铌酸锂晶体上已经实现了二次谐波产生和光学参量放大等各种非线性频率转换,得到了毫瓦直至瓦量级的蓝绿光以及中红外波段的激光输出^[1,2]。

目前所用铌酸锂大多为同成分晶体($[\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Nb}] = 48.6\%$),存在着周期极化矫顽场过高(21 kV/mm),以及高功率激光作用下的光损伤等一系列问题。提高晶体中的 $[\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Nb}]$ 比可以明显改善晶体性能,使

矫顽电场降低一个量级左右^[3];同时,在近化学计量比晶体中只需少量的镁掺杂就可以显著增强晶体的抗光折变性能^[4]。因此解决上述问题的根本途径在于制备出高质量的近化学计量比掺镁铌酸锂晶体。

2 实验样品制备

实验中所用近化学计量比掺镁铌酸锂晶体是采用气相输运平衡技术制备的。在富锂的气氛中对厚度为1.0 mm,掺镁浓度分别为0,1.0,2.0,3.0 mol.%的同成分铌酸锂晶体薄片进行锂扩散处理。通过锂扩散提高晶体中的锂含量,并控制实验条件使锂、铌及掺杂镁元素的分布趋于均匀。对处理的样品进行

基金项目: 国家自然科学基金重大计划(90101022)、天津市自然科学基金(033600911)资助课题。

作者简介: 陈亚辉(1978-),男,南开大学硕士研究生,主要从事周期极化铌酸锂晶体非线性光学器件研究。

E-mail:wochenyh@eyou.com

* 通信联系人。E-mail: yaojh@nankai.edu.cn

抛光,使用拉曼散射技术对其组分进行测定。根据铌酸锂晶体拉曼散射光谱中 $E(\text{TO}_1)$ 模的线宽 Γ 间接测定处理样品的成分 $X_c(X_c=[\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Nb}])^{[6]}$ 。

图 1 给出了处理样品的拉曼散射光谱 $E(\text{TO}_1)$ 模的线宽 Γ 沿样品的 c 向分布。测量结果表明 Γ 近似为 6.56 cm^{-1} , 对应的 X_c 为 49.9%。从图 1 中还可以看出,经气相输运平衡处理的样品成分 X_c 沿 c 向分布均匀。

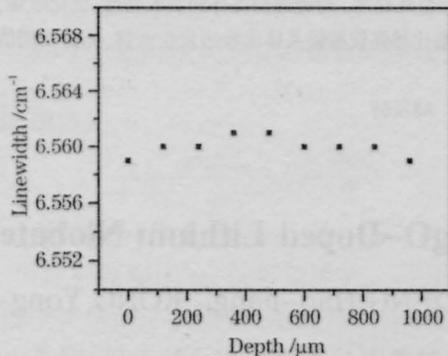


图 1 $E(\text{TO}_1)$ 振动模线宽 Γ 沿晶体的纵向分布

Fig.1 Linewidth Γ of the $E(\text{TO}_1)$ vibration mode along the depth of the crystal

3 结果与讨论

3.1 近化学计量比铌酸锂晶体吸收特性

图 2 给出了掺 2.0 mol.% 镁铌酸锂晶体锂扩散处理前后的吸收特性。经气相平衡处理后,晶体的吸收边位置明显向短波方向移动,处理前的掺镁铌酸锂晶体吸收边在 320 nm 处 ($\alpha=15 \text{ cm}^{-1}$), 经 150 h 的锂扩散处理,晶体的吸收边蓝移到 306 nm ($\alpha=15 \text{ cm}^{-1}$)。这一结果也进一步证实了铌酸锂晶体经气相输运平衡处理后,晶体的组分已接近化学计量比。

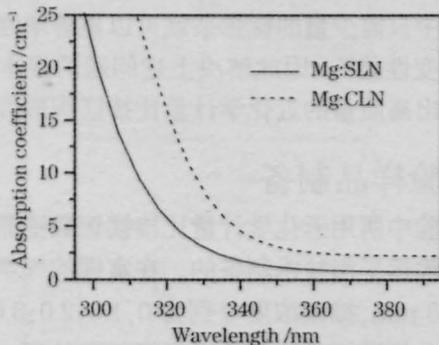


图 2 近化学计量比掺镁铌酸锂(实线)和同成份掺镁铌酸锂晶体(虚线)的吸收特性

Fig.2 Absorption spectra for Mg:SLN (solid curve) and Mg:CLN (dashed curve)

3.2 近化学计量比铌酸锂晶体抗光折变性能

图 3 给出了晶体光折变阈值随掺镁浓度的变

化关系,为了便于比较,同时给出了同成份掺镁铌酸锂晶体的光折变阈值。与同成份铌酸锂晶体相似,近化学计量比晶体的光折变阈值随掺镁浓度增加而提高。对于未掺杂样品,经气相输运平衡处理后,其光折变阈值降低了一个量级;而对于掺镁浓度超过 2.0 mol.% 的样品,经气相输运平衡处理后的样品,在检测光功率达到 10^7 W/cm^2 时,仍然没有观测到光折变效应。与同成分样品相比,其光折变阈值至少提高了 4 个量级。

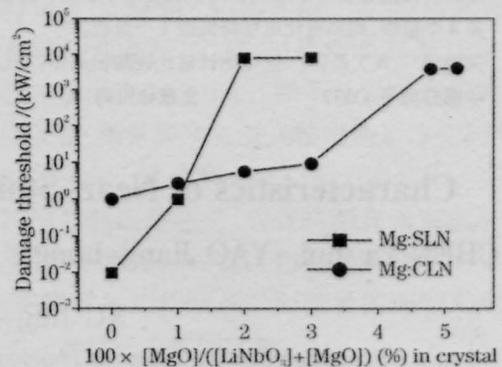


图 3 铌酸锂晶体的光折变阈值与掺镁浓度的关系

Fig.3 Photorefractive damage threshold behavior as a function of MgO concentrations

3.3 近化学计量比铌酸锂晶体周期极化电场

使用外加直流脉冲电场检验了近化学计量比铌酸锂晶体的极化特性。在相同的极化条件下,随着晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Nb}]$ 比的提高,其畴极化反转电场呈明显下降趋势。掺 2.0 mol.% 镁铌酸锂晶体薄片,经过 90 h 锂扩散处理后,其畴极化反转电场只有 $6.0 \pm 0.1 \text{ kV/mm}$;而随着锂扩散处理时间的延长,晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Nb}]$ 比进一步提高,畴极化反转电场相应地降得更低。经过 150 h 锂扩散处理后,掺镁铌酸锂晶体的畴极化反转电场只有 $3.5 \pm 0.1 \text{ kV/mm}$ 左右。表 1 列出了不同处理时间的掺镁铌酸锂晶体周期极化电场。

表 1 掺镁铌酸锂晶体不同锂扩散时间与周期极化电场关系
Table 1 Comparison of the poled electric field between near-stoichiometric Mg:LN and congruent Mg:LN

	Sample A	Sample B	Sample C
VTE treated duration /h	90	150	0
Poled field E /(kV/mm)	6.0 ± 0.1	3.5 ± 0.1	21

3.4 实验结果分析与探讨

铌酸锂晶体中的掺镁浓度和 $[\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Nb}]$ 比对晶体抗光折变性能以及畴极化反转电场的影响同晶体中的本征缺陷浓度有关。根据 Li 空位缺陷模型^[6],

在同成分晶体中存在着大约 4 mol.% Li 空位和 1 mol.% 反位铌缺陷。如在晶体中引入 Mg 掺杂离子, 可驱赶反位铌 Nb_{Li}^{4+} 回至 Nb 位, 使光感应散射光强的阈值大大提高, 这就是掺镁铌酸锂晶体具有抗光折变性能的主要原因。在近化学计量比铌酸锂晶体中, 由于 Li 离子的增多, Nb_{Li}^{4+} 的大量减少, 只需掺入少量的 Mg 离子就可将 Nb_{Li}^{4+} 赶回至 Nb 位, 达到掺杂浓度阈值。同时同成分铌酸锂晶体中大量 Li 空位的存在束缚了 Li^+ 离子的移动, Nb_{Li}^{4+} 的存在也造成氧平面结构紧缩, 这些缺陷结构阻碍铌酸锂晶体铁电畴反转。通过近化学计量比处理, 使晶体中 Li^+ 离子能占据正常的 Li 位上, 从而把 Nb_{Li}^{4+} 赶回到了 Nb 位, 降低晶体缺陷浓度, 使得极化过程中 Li^+ 离子通过氧平面的迁移变得容易得多, 导致极化反转电场大大降低。

4 结论

采用气相输运平衡技术, 对不同掺镁浓度的同成份铌酸锂晶体薄片进行了近化学计量处理, 系统地研究了处理样品的吸收特性、抗光折变性能和周

期极化电场。实验结果进一步证实高质量近化学计量掺镁铌酸锂晶体的性能改善和提高必将极大地促进周期极化铌酸锂在激光频率变换等领域的应用。

参 考 文 献

- 1 C. D. Miller, R. G. Batchko, W. M. Tulloch. 42%-efficient single pass cw second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate[J]. *Opt. Lett.*, 1997, **22**: 1634-1636
- 2 W. R. Bosenberg, A. Drobshoff, L. E. Myers. 93% pump depletion, 3.5 W continuous-wave, singly resonant optical parametric oscillator[J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**: 1336-1338
- 3 J. H. Yao, J. J. Xu, G. Y. Zhang. Domain reversal characteristics of near-stoichiometric $LiNbO_3$ crystal[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2000, **17**: 513-515
- 4 Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa *et al.* Photorefraction in $LiNbO_3$ as a function of $[Li]/[Nb]$ and MgO concentrations [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 2494-2496
- 5 G. I. Malovichiko, V. G. Grachev, E. P. Kokanya *et al.* Characterization of stoichiometric $LiNbO_3$ grown from melts containing K_2O [J]. *Appl. Phys. A*, 1993 **56**: 103-105.
- 6 N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi *et al.* Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions[J]. *J. Solid State Chem.*, 1992, **101**: 340-352