

Zn : LiNbO₃ 晶体倍频性能的研究

李铭华 孙尚文 徐玉恒

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

韩爱珍

(哈尔滨工业大学航天电子工程系, 哈尔滨 150001)

摘 要 在 LiNbO₃ 晶体中掺入 ZnO, 生长 ZnO : LiNbO₃ 晶体, 当 ZnO 的掺入浓度高于 6 mol% 时, 晶体的抗光损伤能力提高两个数量级, 与高掺 MgO (> 4.6 mol%) 相似。Zn : LiNbO₃ 的倍频转换效率可达 50% 左右, 高于 Mg : LiNbO₃。本文对 Zn : LiNbO₃ 晶体中 Zn²⁺ 离子占位以及抗光损伤增强机理进行了初步探讨。

关键词 Zn : LiNbO₃ 晶体, 抗光损伤, 倍频。

1 引 言

纯铌酸锂(LiNbO₃)晶体由于在强激光照射下产生光致损伤,限制了其广泛应用。自1980年仲跻国等人^[1]发现高掺MgO(>4.6 mol%)可提高晶体的抗光损伤能力后,1990年Volk等人^[2]又发现高掺ZnO(>6.0 mol%)也可达到同样的目的,因此高掺ZnO铌酸锂晶体也可作为一种优良的倍频晶体材料。本文对几种不同浓度掺杂的ZnO : LiNbO₃进行了抗光损伤和倍频性能测试,对高掺Zn后晶体抗光损伤性能的增强机理进行了一些的探讨。

2 抗光损伤能力

采用直接观测透射光斑变形的办法,测试了不同掺杂ZnO浓度(2、4、5、6、8 mol%)的LiNbO₃晶体的抗光损伤能力。测试装置图如图1所示:

采用Ar⁺激光器作光源,输出波长 $\lambda = 488 \text{ nm}$,其照射在晶体上的总功率可通过分光镜进行连续调节,激光束的偏振方向平行于晶体C轴,晶体置于透镜后焦面处。由凸透镜的焦距 f 和光阑直径 d ,可计算出照射在晶体上的光束直径

$$D = 2f\lambda/\pi d \quad (1)$$

式中 λ 为激光波长。照射在晶体上的光斑面积

$$S = \pi(D/2)^2 = (f\lambda)^2/(\pi d^2) \quad (2)$$

当激光功率密度较小时,晶体不产生光损伤,透过光斑在屏上呈圆形。当激光功率密度达到

* 黑龙江省自然科学基金资助。

收稿日期: 1996年4月26日

一定值时, 晶体内部产生光损伤, 透过光斑沿晶体 *C* 轴拉长, 发生变形。若定义晶体透过光斑发生变形时的激光功率密度为晶体的抗光损伤能力。测试结果如表 1 所列。

由表 1 可见, 当 ZnO 的掺杂量低于 6 mol% 时, 晶体的抗光损伤能力比纯 LiNbO₃ 提高不多, 当 ZnO 掺杂量高于 6 mol% 时, 晶体的抗光损伤能力有明显增强, 比掺杂前提高了两个数量级, 与高掺 MgO(6 mol%) LiNbO₃ 晶体的抗光损伤能力相当。

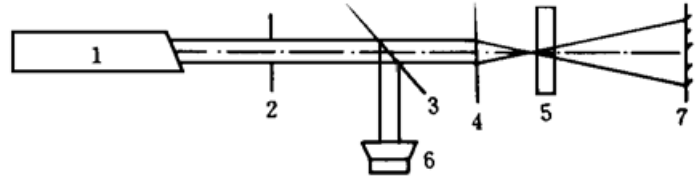


Fig. 1 Experimental set-up for measurement of photo damage resistance.

1. Ar⁺ laser; 2: light shed; 3: beam splitter; 4: len; 5: crystal; 6: detector; 7: screen

Table 1 Properties of ZnO : LiNbO₃ crystals

crystal	LiNbO ₃	2 mol%	4 mol%	5 mol%	6 mol%	8 mol%	6 mol%
		Zn : LiNbO ₃	Zn : LiNbO ₃	Zn : LiNbO ₃	Zn : LiNbO ₃	Zn : LiNbO ₃	Mg : LiNbO ₃
photo-damage resistance W/cm ²	3.1 × 10 ²	6.6 × 10 ²	7.1 × 10 ²	9.2 × 10 ³	9.8 × 10 ⁴	9.8 × 10 ³	9.7 × 10 ⁴
T _{pm} (°C)	0	42	72	80	76	62	104
η (%)	18	22	28	34	49	46	32

3 倍频性能

采用 90°角相位匹配方式获得倍频光, 测试晶体倍频性能(相位匹配温度、倍频转换效率)

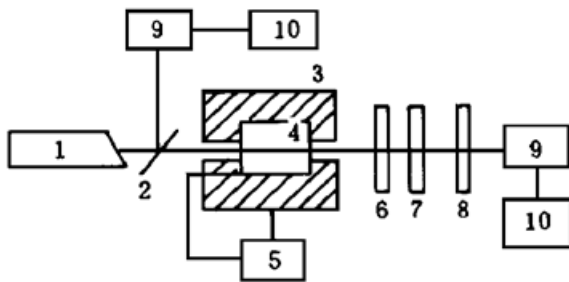


Fig. 2 Experimental set-up for measurement of double frequency properties.

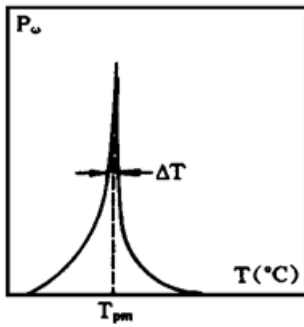
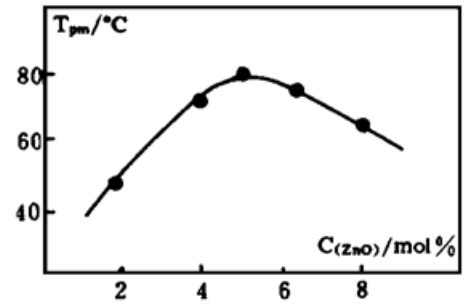
1: KD* P adjust Q Nd : YAG laser; 2: beam splitter; 3: heat furnace; 4: crystal; 5: temperature control apparatus; 6: reflector; 7: green glass; 8: 0.53 μm interfere filter; 9: power detector; 10: check up current meter

的实验装置如图 2 所示。实验中所有样品均按 Y 方向切割, 抛光到光学质量, 样品前端镀 1.06 μm 增透膜, 后端镀 0.53 μm 增透膜, 晶体通光长度为 2 cm, 放在一小加热炉中, 可通过控温装置线性升降温度, 以实现温度匹配。采用 KD* P 调 Q Nd : YAG 激光器作光源, 输出波长为 1.06 μm, 脉冲重复频率为 1 Hz, 脉宽 11.5 ns, 基波为 *O* 偏振光, 倍频光为 *e* 偏振光。随着温度的升高, 倍频光能量 *P_ω* 变化曲线如图 3 所示, 峰值对应的温度 *T_{pm}* 为相位匹配温度, 此时倍频光能量最大, 倍频转换效率 η 定义为此时的倍频光能量与基波能量之比(%), 测试结果列于表 1 中。6 mol% Zn : LiNbO₃ 的倍频转换效率最高, 达

49%, 高于 6 mol% Mg : LiNbO₃(32%) 和纯 LiNbO₃(18%)。

图 4 给出了相位匹配温度 *T_{pm}* 随熔体中 ZnO 的掺入量 *C_{ZnO}* 变化的实验曲线。

Zn : LiNbO₃ 晶体的相位匹配温度皆在室温以上, 最高为 80°C (5 mol% Zn : LiNbO₃), 与 LiNbO₃ 和 Mg : LiNbO₃ 相比, 获得最大倍频转换效率所需的温度条件更宽松。因此, ZnO : LiNbO₃ 是比 Mg : LiNbO₃ 更为优良的倍频晶体材料。

Fig. 3 Experimental curve of $P_w \sim T$ Fig. 4 Experimental curve of $T_{pm} \sim C(\text{ZnO})$

4 高掺 Zn : LiNbO₃ 抗光损伤增强机理的探讨

LiNbO₃ 晶体结构属 ABO₃ 钙钛矿型, 但其中的两种阳离子 Li⁺ 和 Nb⁵⁺ 具有近于一致的离子半径(Li⁺ 0.071 nm, Nb⁵⁺ 0.068 nm)。在铁电相 LiNbO₃ 中, Li⁺ 和 Nb⁵⁺ 环境相似, 都被六个 O²⁻ 离子形成的扭曲的八面体所包围, 其中 Nb-O 键比 Li-O 键要强一些。按固液同成分配比(Li/Nb = 0.946 < 1) 生长的 LiNbO₃ 晶体是非化学计量比的, 晶体具有很高的本征缺陷浓度。由于 LiNbO₃ 晶体的这种可塑性, 因此可以承受高浓度的杂质离子进入晶格。当掺进 ZnO 时, 由于 Zn²⁺ 和 Mg²⁺ 离子的电荷相同(+2), 半径相近(Mg²⁺ 0.074 nm, Zn²⁺ 0.072 nm), 因此可以推测 Zn²⁺ 与 Mg²⁺ 相似, 也是首先取代位于 Li⁺ 位上的 Nb⁵⁺ 离子 Nb⁴⁺。晶体中 Nb⁴⁺ 的浓度大约为 4.7%^[4]。继续增大 Zn²⁺ 的浓度, 则 Zn²⁺ 将占据 Li⁺ 位, 为了保持电荷平衡, 晶体内阳离子空位浓度 V 将增大, 导致晶体光电导增大, 抗光损伤能力增强^[5]。实验测试晶体的光电导值^[6]为 6 mol% Zn : LiNbO₃, $6 \times 10^{-14} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, LiNbO₃, $4.4 \times 10^{-16} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。高掺 Zn 后晶体的光电导比掺杂前提高两个数量级, 与上述理论分析结果一致。

高掺锌 LiNbO₃ 晶体抗光损伤能力增强的另一个可能原因是由于 Fe³⁺ - O 键的强度与 Nb⁵⁺ - O 键相近, 当高掺锌后晶体中的 Fe³⁺ 占据 Nb⁵⁺ 格位, 使 Fe³⁺ 失去了电子的受主的作用, 吸收截面大大减小。因此晶体的光损伤效应减弱。

结 论 高掺 Zn : LiNbO₃ 晶体的抗光损伤能力与 Mg : LiNbO₃ 相近, 但倍频性能有所提高。理论分析高掺 Zn 的作用与高掺镁相似, 按照这种观点, 继续探索具有抗光损伤能力的掺杂离子, 将具有重要的理论意义和实用价值。

参 考 文 献

- [1] 仲跻国, 勒健, 吴仲康, 掺镁铌酸锂光折变效应的测定。南开大学学报(自然科学版), 1980, (1~2): 59~64
- [2] T. R. Volk, V. I. Pryalkin, N. M. Rubinina, Optical-damage-resistant LiNbO₃ : Zn crystal. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(18): 996~998
- [3] R. S. Weis, T. K. Gaylord, Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure. *Appl. Phys.*, 1985, **A37**(2): 191~203
- [4] O. F. Schirmer, O. Themann, M. Wohlecre, Defect in LiNbO₃: Experimental aspects. *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, **52**(4): 185~199
- [5] N. IYi, K. Kotamura, Y. Yajima *et al.*, Defect structure model of MgO-doped LiNbO₃. *J. Solid State*

Chem., 1995, **118**(1) : 148~ 152

[6] 赵超趣, 李铭华, 徐玉恒, Zn : LiNbO₃ 晶体的生长及其抗光损伤能力增强的研究。人工晶体学报, 1996 待发表。

Frequency Doubling Properties of Zn : LiNbO₃ Crystal*

Li Minghua Sun Shangwen Xu Yuheng

(*Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

Han Aizhen

(*Department of Astronautic Electron and Opto-Electronic Engineering,*

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Received 26 April 1996)

Abstract Doping ZnO into LiNbO₃, Zn : LiNbO₃ crystal have been grown. The photo-damage resistance increases of two magnituder when the ZnO doping concentrations were higher than 6 mol%. This value is similar to that of MgO(> 4. 6 mol%) : LiNbO₃. The frequency doubling conversion efficiency of Zn (6 mol%) : LiNbO₃ was measured to be about 5%, ligher than that of Mg (6 mol%) : LiNbO₃. The location of Zn²⁺ ions and the enhancement mächenism of photo-damage resistance of Zn : LiNbO₃ are discussed in this paper.

Key words Zn : LiNbO₃ crystal, photo-damage resistance, frequency doubling.

* This work was supported by the Nature Science Foundation of Heilongjiang Province