

In:Nd:LiNbO₃ 晶体倍频性能的研究*

徐朝鹏¹ 许士文¹ 徐悟生¹ 徐玉恒²

(1 哈尔滨工业大学电子科学与技术系, 哈尔滨 150001) (2 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要 在 LiNbO₃ 中掺进 In₂O₃ 和 Nd₂O₃, 以 Czochralski 技术生长了 In:Nd:LiNbO₃ 晶体. 通过光斑畸变法测得 In:Nd:LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值为 $1.98 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$, 比 Nd:LiNbO₃ 晶体的 $1.6 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$ 高两个数量级以上; 晶体吸收光谱的测试表明, In:Nd:LiNbO₃ 晶体的吸收边相对 Nd:LiNbO₃ 晶体发生紫移. 研究了 In:Nd:LiNbO₃ 晶体的倍频性能, 结果表明, In:Nd:LiNbO₃ 晶体的相位匹配温度在室温附近, 倍频转换效率比 Nd:LiNbO₃ 晶体提高二倍.

关键词 In:Nd:LiNbO₃ 晶体; Czochralski 技术; 光损伤阈值; 倍频性能

中图分类号 O782.9 **文献标识码** A

0 引言

当铌酸锂中掺入稀土或过渡金属离子^[1,2]时, 能表现出非线性光学效应、发光以及激光性能. 掺铈的铌酸锂 (Nd:LiNbO₃) 单晶体具有优良的激光特性, 可用到光信息存储、海底成像、高亮度显示器、打印机和医疗诊断等方面上作为激发源.

但是, 掺铈铌酸锂晶体的光折变阈值低, 从而限制了它的应用范围^[3]. 仲蛭国^[4]等人通过向铌酸锂内高掺入镁的方法, 有效地解决了光损伤的问题, 曾使国内外的研究者对双掺铈镁的铌酸锂单晶及其器件进行了大量的研究工作. 但是, 后来人们发现高掺入镁会限制激光活性元素铈的掺入量, 这样就降低了晶体的激光活性和光学质量. 因此, 在替代的共掺杂离子、避免光折变损伤的方法以及室温下稳定有效的激光操作方面的研究就显得尤为重要, 并成为热点. 研究发现一些抗光损伤杂质如二价^[5] (Zn²⁺) 和三价^[6,7] (In³⁺、Sc³⁺) 离子的掺入可以降低铌酸锂的光损伤.

本文采用在铌酸锂中掺入 In₂O₃ 和 Nd₂O₃ 来生长 In:Nd:LiNbO₃ 晶体, 以期能够生长出高抗光损伤能力以及高激光性能的晶体. 实验表明, 室温下通过倍频得到的绿光辐射表现出长期稳定性.

1 In:Nd:LiNbO₃ 晶体的生长

采用 Czochralski 技术生长 In:Nd:LiNbO₃ 晶体. 生长晶体的原料为 Nb₂O₅、Li₂CO₃、In₂O₃、Nd₂O₃, 纯度均为 4N 级. LiNbO₃ 按固液同成分分配比 Li/Nb = 0.946 (摩尔比), In₂O₃ 和 Nd₂O₃ 的掺杂量分别为

2 mol% 和 0.2 mol%. 原料经称重混匀后在加热炉中烧结, 烧结温度在 700℃ 恒温 2 h, 原料中的 Li₂CO₃ 充分分解, 使 CO₂ 全部逸出, 1150℃ 恒温 2 h, 使 In:Nd:LiNbO₃ 合成多晶料.

晶体生长的工艺参数为温度梯度, 晶体生长速度, 晶体旋转速度, 晶体的极化温度和极化电流密度^[8]. 轴向温度梯度是晶体生长的推动力, 轴向温度梯度大易产生裂纹, 轴向温度梯度小, 将产生组分过冷. 本实验采取的轴向温度梯度为 40℃ ~ 50℃/cm. 晶体生长速度与晶体轴向温度梯度有关, 也与生长晶体掺杂种类和浓度有关. 本实验晶体生长速度为 1.2 mm/h, 晶体旋转速度直接影响生长晶体固液界面的平坦程度. 平坦的固液界面是保证晶体质量重要因素. 本实验旋转速度为 20 rpm. LiNbO₃ 晶体是一维型铁电体, 存在自发极化, 生长出的晶体是多畴的, 需要进行人工极化. 极化电流密度为 5 mA/cm², 极化温度为 1200℃. 极化的晶体切成 10 × 10 × 3 mm³ 的晶片, 样品经定向切割、研磨及抛光后待用.

2 晶体性能测试

2.1 光损伤阈值的测定

采用直接观测透射光斑变形法测试晶体的光损伤阈值强度^[9]. 将激光束透过晶体的光斑沿 c 轴发生畸变时的功率密度作为该晶体的光损伤阈值, 采用氩离子激光器为光源 (λ = 488.0 nm), 激光束的功率用分光镜连续调节, 经过光栅和透镜后聚焦于晶体样品上, 测试的装置如图 1.

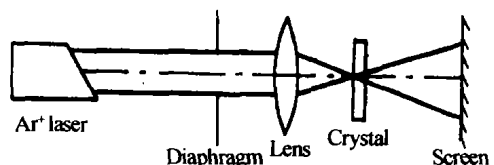


图 1 光损伤阈值强度测量装置
Fig. 1 Schematic diagram for photo damage threshold

*973 项目 (G19990330) 和 863 项目 (8632001AA31304) 资助
Tel: 0451-86413551 Email: zhaopengxu@hit.edu.cn
收稿日期: 2004-09-08

透过晶体的前光斑直径可通过式(1)计算

$$D = 4f\lambda/\pi d \quad (1)$$

式中 f 为透镜焦距 ($f = 20$ cm), λ 为激光束波长 (488.0 nm), d 为聚焦前光束直径 (0.2 cm), 则 D 为 6.21×10^{-3} cm. 由激光束功率和光斑直径 D 可计算出光斑开始变形的功率密度. 测试结果, Nd:LiNbO₃ 的光损伤阈值为 1.6×10^2 W/cm², In:Nd:LiNbO₃ 的光损伤阈值为 1.98×10^4 W/cm². In:Nd:LiNbO₃ 的光损伤阈值比 Nd:LiNbO₃ 提高两个数量级以上, 更适于作倍频激光介质.

2.2 In:Nd:LiNbO₃ 晶体的吸收光谱

铌酸锂晶体是氧八面体铁电体, 它的基本光学吸收边可以认为是由氧的 2p 电子到 Nb⁵⁺ 空 4d 轨道的电荷转移跃迁能量决定的. 因此, 配位氧的电子云分布变化将会影响到吸收边的位置. 在离子晶体中, 正负离子作为带电粒子在它们周围存在相应的电场, 正负电场会相互作用引起对方的极化, 因此吸收边位置与铌酸锂晶体中阳离子的类型有很大的关系. 若杂质阳离子使 O²⁻ 的极化度增加, 则电子云变形性增大, 电子从 O²⁻ 的 2p 轨道到 Nb⁵⁺ 的空 4d 轨道的跃迁所需的能量会降低, 导致吸收边红移; 反之, 若杂质阳离子使 O²⁻ 极化度减弱, 电子从 O²⁻ 的 2p 轨道到 Nb⁵⁺ 的空 4d 轨道的跃迁所需的能量会升高, 导致吸收边紫移.

采用 CARY 型 UV-Visible Spectro-photometer 测量晶体的吸收光谱. 测试结果如图 2.

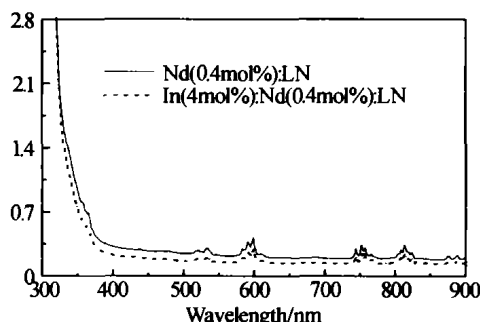


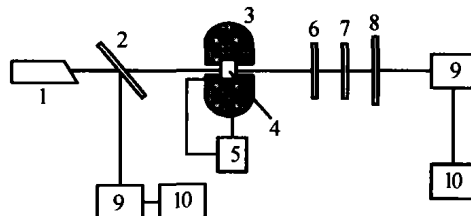
图 2 Nd:LiNbO₃ 和 In:Nd:LiNbO₃ 晶体的紫外-可见吸收光谱
Fig. 2 The Ultra-Visible absorption Spectrum of Nd:LiNbO₃ and In:Nd:LiNbO₃ crystal

由吸收光谱可以看出, In:Nd:LiNbO₃ 晶体的吸收边相对 Nd:LiNbO₃ 晶体发生紫移. 吸收边的移动既与晶体中的本征缺陷浓度有关(晶体的本征缺陷减少时, 吸收边紫移, 反之, 则红移), 又与离子的极化能力有关(极化能力强的离子进入晶体, 吸收边红移; 反之, 紫移)^[10]. 由于 In³⁺ (1.074/nm) 具有和 Nb⁵⁺ 相近的极化能力 (0.928/nm)^[10], 所以, In³⁺ 的极化能力使得吸收边移动在这里表现不明显; 在 LiNbO₃ 中存在锂空位和反位铌两种本征缺陷. 当晶体中掺进 In³⁺ 时, In³⁺ 取代晶体中的反位铌

Nb_{Li}⁴⁺, 使本征缺陷减少^[10], 晶体中的本征缺陷对吸收边的影响占据主导地位, 从而导致吸收边紫移.

2.3 In:Nd:LiNbO₃ 晶体的倍频性能的测试

本实验采用温度匹配, 即改变温度, 采用 90° 角相位匹配方式获得倍频光, 测试晶体的倍频性能(相位匹配温度, 倍频转换效率)的实验装置如图 3.



1. KDP adjust QNd:YAG laser; 2. Beam splitter; 3. Heater furnace; 4. Sample; 5. Temperature controller; 6. Reflector; 7. Green glass; 8. 0.53 μm interfere filter; 9. Power detector; 10. Check up current meter

图 3 晶体的倍频试验装置图

Fig. 3 Experimental set-up for measurement of double frequency properties

样品均按 Y 方向切割, 抛光到光学级, 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 3.0 mm. 在一个小加热炉中加热, 线性升降温度, 实现温度匹配. 采用调 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 18 ns. 基波为 o 偏振光, 倍频光为 e 偏振光. 随着温度的升高, 倍频光能量有一个最大的峰值, 峰值对应的温度 T_{pm} 为相位匹配温度^[11]. 此时倍频光能量与基波能量之比 (%) 为倍频转换效率. 倍频性能测试结果见表 1.

表 1 晶体的倍频性能

Crystals	1*	2*	3*
Nd doped capacity/(mol %)	0	0.4	0.4
In doped capacity/(mol %)	0	0	4
Li/Nb	0.946	0.946	0.946
$T_{pm}/(^\circ\text{C})$	0	8	25
SHG $\eta/(\%)$	18	23	47

由表中看出, In:Nd:LiNbO₃ 晶体的相位匹配温度高于 Nd:LiNbO₃ 晶体, 接近于室温, 而且有较高的倍频转换效率.

3 结论

在 LiNbO₃ 中掺进 In₂O₃ 和 Nd₂O₃ 采用 Czochralski 技术生长 In:Nd:LiNbO₃ 晶体, In (4 mol %): Nd (0.4 mol %): LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值比 Nd (0.4 mol %): LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值高两个数量级以上; In:Nd:LiNbO₃ 晶体相位匹配温度在室温附近. 倍频转换效率也有一定程度的增加. In:Nd:LiNbO₃ 晶体是优良的晶体倍频材料.

参考文献

- 1 Johnson L F, Ballman A A, Fontana M D. Coherent emission from rare earth ions in electro-optic crystals. *Journal of Applied Physics*, 1969, **40**(1): 297 ~ 302
- 2 Mahpoud S, Chamel N, Weiss A M, et al. Luminescence from chromium - neodymium-doped lithium niobate. *Optical Material*, 1999, **13**: 55 ~ 61
- 3 孟宪林, 劭宗书. Nd:Mg:LiNbO₃ 单晶光学特性的研究. *科学通报*, 1991, **35**(2): 117 ~ 121
Meng X L, Shao Z S. *Chinese Science Bulletin*, 1991, **35**(2): 117 ~ 121
- 4 Zhong J G, Jin J, Wu Z K. Measurement of optically induced refractive-index damage of lithium niobate doped with different concentration of MgO. 11th International Quantum Electronics Conference, New York. 1980. 631 ~ 635
- 5 Volk T R, Pryalkin V I, Rubinina N M. Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal. *Optical Letter*, 1990, **15**(18): 996 ~ 998
- 6 Volk T, Rubinina N, Wöhlecke M. Optical-damage-resistance impurities in lithium niobate. *J Opt Soc Am B*, 1994, **11**(9): 1681 ~ 1687
- 7 Yamamoto J K, Yamazaki T, Yamagishi K. Noncritical phase matching and photorefractive damage in Sc₂O₃:LiNbO₃. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(24): 3228 ~ 3230
- 8 周玉祥, 郑威, 刘彩霞, 等. Mg: Fe: LiNbO₃ 晶体的生长及光学性能的研究. *光子学报*, 2004, **33**(5): 577 ~ 580
Zhou Y X, Zheng W, Liu C X, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5): 577 ~ 580
- 9 郭亚军, 张建, 刘彩霞, 等. Zn: Fe: LiNbO₃ 晶体全息存储性能研究. *光子学报*, 2004, **33**(5): 570 ~ 572
Guo Y J, Zhang J, Liu C W, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5): 570 ~ 572
- 10 徐悟生, 许士文, 李宣东, 等. In 离子在掺杂 LiNbO₃ 晶体中的占位研究. *硅酸盐学报*, 2004, **32**(5): 603 ~ 607
Xu W S, Xu S W, Li X D, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2004, **32**(5): 603 ~ 607
- 11 王锐, 徐悟生, 徐衍岭, 等. 掺铟 LiNbO₃ 晶体的生长及其光学性能. *光子学报*, 2002, **31**(2): 165 ~ 168
Wang R, Xu W S, Xu Y L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(2): 165 ~ 168

Study on Double-Frequency Properties of In:Nd:LiNbO₃ Crystals

Xu Zhaopeng¹, Xu Shiwen¹, Xu Wusheng¹, Xu Yuheng²

¹ Department of Electronic Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

² Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Received date: 2004-09-08

Abstract In:Nd:LiNbO₃ crystals were grown by Czochralski method with In₂O₃ and Nd₂O₃ as dopants. The optical damage resistance ability of In:Nd:LiNbO₃ crystal was investigated by light spot distortion method and the photorefractive threshold of In:Nd:LiNbO₃ measured is 1.98×10^4 W/cm², two order of magnitude higher than that of Nd:LiNbO₃ crystal, 1.6×10^2 W/cm². The structure of the crystals was measured by ultraviolet-visible absorption spectra. The results show that the absorption edge shifted to the ultraviolet band. The double-frequency property of In:Nd:LiNbO₃ crystal was measured. The results indicate that the SHG conversation efficiency of In:Nd:LiNbO₃ crystals was twice higher than that of Nd-doped LiNbO₃ crystals and the phase matching temperature was near room temperature.

Keywords In:Nd:LiNbO₃; Czochralski method; Photo damage threshold; Double-frequency

Xu Zhaopeng was born in August 1977, in Yichun city Heilongjiang Provice, China. He received the B. S. degree in 1999 from Qingdao University of Science and Technology and M. S. degree in 2002 from Harbin Insitute of Technology. Then he became a doctoral candidate for optical engineering in Harbin Insitute of Technology. His present research interests include photorefractive material, effect and optical information processing, ect.

