

# Zn,Cr : LiNbO<sub>3</sub> 单晶的坩埚下降法生长 及其荧光光谱\*

夏海平 王金浩 章践立 张约品 张新民

(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211)

**摘要** 通过选择合适的化学原料(Li<sub>2</sub>O : 48.6 mol%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 51.4 mol%)、控制生长速度(<3 mm/h)及固液界面的温度梯度(20~40℃/cm)与温场,用坩埚下降法成功地生长出了 Zn,Cr 双掺杂初始浓度分别为 3 mol%、0.1 mol%,以及 6 mol%、0.1 mol%的大尺寸铌酸锂晶体.生长的晶体无宏观缺陷,在 He-Ne 激光的照射下,无散射中心.测定了晶体的宽带荧光光谱(700~1200 nm)及 R 带(710~740 nm)的精细变温光谱.这些 R 带的光谱线由 Cr 离子所取代的 Li(Cr<sup>3+</sup>)与 Nb(Cr<sup>3+</sup>)的发光中心以及声子辅助吸收所致.

**关键词** 铌、铈双掺杂铌酸锂晶体;坩埚下降法;光谱

**中图分类号** TQ381 **文献标识码** A

## 0 引言

随着半导体激光二极管(LD)技术的发展及其波段的扩展,近几年人们应用发光效率高的激光二极管作为泵浦源,可望实现固体激光器的高效化与小型化而引起人们的高度兴趣. Cr<sup>3+</sup> 离子是一种得到广泛应用的发光离子<sup>[1]</sup>, Cr<sup>3+</sup> 离子在 ~470 nm (<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>)与 ~660 nm (<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>)波段有较强的二吸收带.通常由氙灯与氩离子激光作为泵浦源用来激发以 Cr<sup>3+</sup> 离子为基础的激光材料.近期研究表明,用 670 nm 波长的 LD 光作为泵浦源来激发 Cr<sup>3+</sup> 为发光中心的激光晶体,能量转化效率大幅度提高,获得了很好的激光输出<sup>[2]</sup>.

LiNbO<sub>3</sub> 晶体是一种在工业上得到广泛应用的多功能晶体<sup>[3~5]</sup>. LiNbO<sub>3</sub> (LN)掺杂 Cr<sup>3+</sup> 离子的晶体由于潜在的宽带可调谐激光输出及其 LN 晶体的优良光电性能而引起人们的广泛注意<sup>[6~9]</sup>.但是由于晶体中的本征缺陷与杂质的存在,导致晶体材料低的抗激光损伤阈值,从而限制了其在光电子器件设计中的广泛应用.大量的研究表明,在 LN 晶体中掺入如 Mg、Zn、Sc、In 等物质能有效地提高铌酸锂晶体的抗激光损伤性能<sup>[10,11]</sup>. Zn 与 Cr 双掺杂的 LN 晶体的发展与应用前景被一致看好.

目前工业上所用的 LN 及其掺杂晶体几乎都用提拉法技术生长.探索应用其它工艺方法来生长 LN 及其掺杂晶体并进行晶体的性能研究是非常重

要,可望获得满足不同要求与应用的晶体品种.近来研究表明,坩埚下降法是一种生长 LN 及其掺杂 LN 晶体的合适工艺方法<sup>[12,13]</sup>.

本文用下降法工艺技术生长出了双掺杂 Zn<sup>2+</sup>与 Cr<sup>3+</sup> 离子的 LN 晶体.测定了晶体上下部位的吸收光谱.研究了不同 Zn 掺杂量时, Cr<sup>3+</sup> 离子的荧光光谱变化情况.研究了 Zn,Cr : LN 晶体从 77K 到室温 R 带(710~740 nm)的变温发射光谱并讨论了引起这些窄线变化的原因.

## 1 实验

由 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为 LN 的合成原料(购置于江西九江有色金属冶炼厂),原料的纯度均为 99.99%. 初始原料的配方为同成分化学计量比(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为 48.6 mol%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为 51.4 mol%).混合均匀后在 1280℃高温烧结 48h. ZnO 与 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纯度均为 99.99%,Cr 的掺杂浓度为 0.1 mol%,多晶粉末 LN 与 ZnO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经玛瑙球磨机充分混合均匀,然后直接装于白金坩埚中.用电焊方法,密封白金坩埚.晶体生长方向为 a 轴.

晶片的吸收光谱由 Perkin-Elmer Lambda 35 紫外可见光谱仪测得,波长分辨率为 0.5 nm.在测定荧光光谱时,晶体分别放置于密封的液氮与液氩循环系统中.600~1200 nm波段的发射光谱由 Nd : YAG 的脉冲倍频光(532 nm 波长)作激发源,发射的光经过型号为 Triax 550 的单色仪,由经冷却的 InGaAs 红外光电倍增管接收.710~740 nm 的 R 线光谱由波长为 325 nm 的 He-Cd 连续激光作激发源,温度从 77K 到 700K.荧光光谱由型号为 UV-Lab Raman Infinity 的光谱仪测得.

\* \* 浙江省科技厅(No:011066)及宁波市博士科学基金(No:02J20101-12)资助课题  
Tel:0574-87600753 Email:hpxcm@nbu.edu.cn  
收稿日期:2004-06-14

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体生长

晶体生长的垂直温度分布如图 1. 实验表明, 生长 1 英寸大小的 LN 及其掺杂晶体, 通常采用 1~3 mm/h 生长速度以及 30~40°C/cm 固液界面温度梯度. 然而对于生长 2 英寸以上的 LN 及其掺杂晶体, 在较快的生长速度与较大的温度梯度下, 很容易引起晶体的开裂. 通常采用小于 0.6 mm/h 的生长速度以及 20~30°C/cm 的固液界面温度梯度与合适温场, 其生长周期在 3 星期以上. 用坩埚下降法成功地生长出了 Cr 掺杂浓度为 0.1 mol%, Zn、Cr 双掺杂初始浓度分别为 3 mol%、0.1 mol%, 以及 6 mol%、0.1 mol% 的铌酸锂晶体, 它们分别表示为 Cr(0.1)LN、Zn(3)Cr(0.1)LN 与 Zn(6)Cr(0.1)LN. 图 2 为 2 英寸大尺寸 LN 晶体的毛坯样品图. 获得的晶体无宏观缺陷, 在 He-Ne 激光的照射下, 无散射中心. 通过测定晶体粉末样品的 XRD 图(与 JCPDS20-0631 相对应)与 DTA 差热曲线, 确定其为单一相.

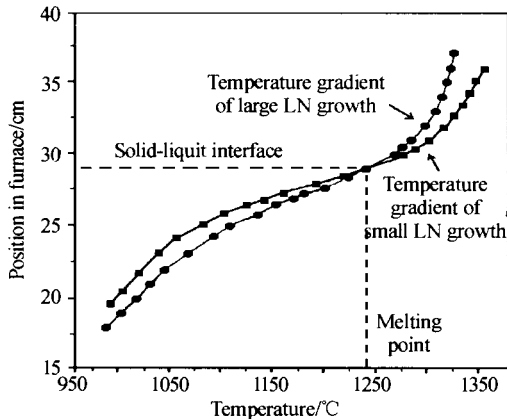


图 1 下降炉的纵向温度梯度分布  
Fig. 1 Temperature distribution of furnace and the location of crystal in furnace

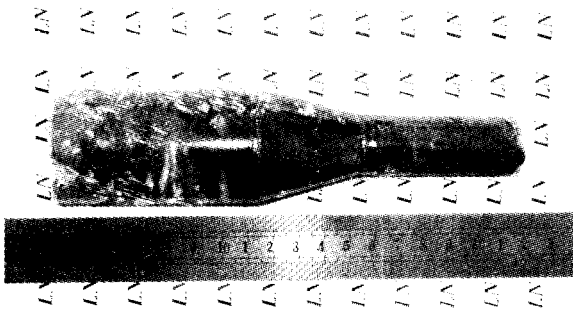


图 2 坩埚下降法生长的 Zn,Cr 双掺杂 LN 晶体  
Fig. 2 Zn,Cr:LN crystal grown by Bridgman method

### 2.2 荧光光谱

图 3 为 Zn(3)Cr(0.1)LN 样品的室温吸收光谱图. 在图中观测到 481.5 与 656.5 nm 的吸收峰.

~481.5 与 ~656.5 nm 的吸收分别由  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  与  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  能级的电子跃起所致<sup>[6-8]</sup>. 同时, 在所有样品中观测到 727 nm 的微小吸收带. 这可能由热声子互助吸收所致<sup>[6]</sup>.

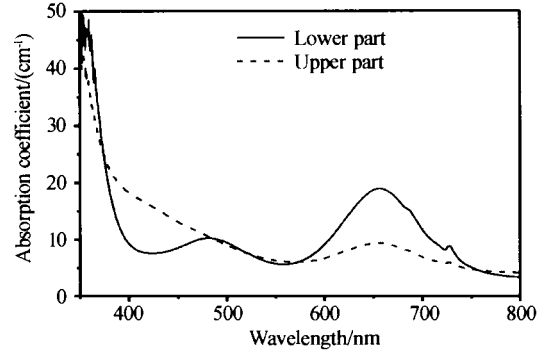


图 3 Cr(0.1)Zn(3)LN 晶体的吸收光谱图  
Fig. 3 Absorption spectra of Cr(0.1)Zn(3)LN crystal

对用提拉法工艺技术生长的  $Cr^{3+}$ :LN 晶体的光谱特性作了一定的研究<sup>[6-9]</sup>.  $Cr^{3+}$  离子在 LN 晶体中, 其最低激发态能级为  $^2E$ . 其荧光光谱由  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  能级跃起的宽带与  $^2E \rightarrow ^4A_2$  跃起的弱线(R 线)组成. 图 4 为在 532 nm 脉冲光激发下室温发射光谱. 在 Cr(0.1)LN、Zn(3)Cr(0.1)LN 与 Zn(6)Cr(0.1)LN 样品中分别观测到 949、951 与 964 nm 的发光带. 这些吸收带是由于取代  $Li^+$  与  $Nb^{5+}$  格位的  $Cr^{3+}$  离子的  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  能级跃起的复合发光所致<sup>[9]</sup>.

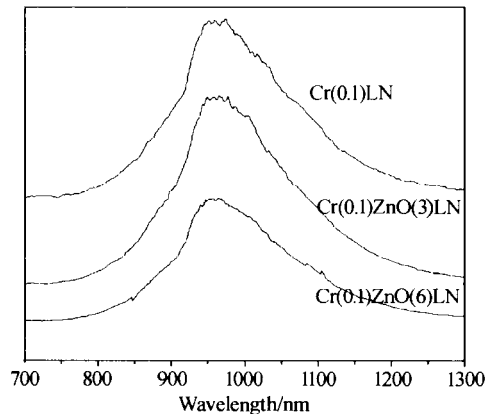


图 4 在 532 nm 光激发下, Cr(0.1)LN、Cr(0.1)Zn(3)LN 与 Cr(0.1)Zn(6)LN 晶体的室温荧光光谱比较图

Fig. 4 Comparison of emission spectra of Cr(0.1)LN, Cr(0.1)Zn(3)LN, and Cr(0.1)Zn(6)LN measured at RT under 532 nm laser excitation

图 5 为 He-Cd 连续激光(325 nm)激发下, Cr(0.1)Zn(3)LN 晶体样品在 715~740 nm 波段, 从 77 到 700K 的精细变温发射光谱. 在低温 77K 下观察到 723.4、725.8、726.5、730.3 与 734.5 nm 五条荧光窄线.

随着温度的升高, 730.3 与 734.4 nm 的发光线逐步变弱到消失, 而 723.4 与 725.8 nm 的发光峰在

较高温度下还存在,然后合并为一个很宽的发光带,发光中心在 727 nm. 所有荧光峰均随着温度的升高而逐步发生红移.

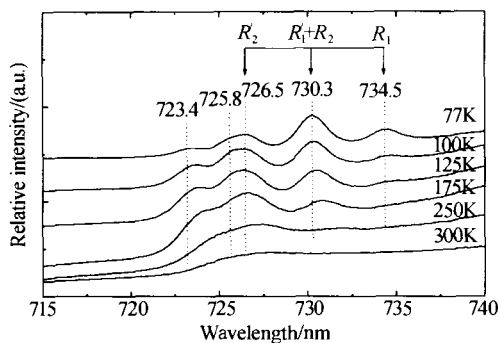


图 5 从 77 到 300K 的 Cr(0.1)Zn(3)LN 晶体的变温发射光谱

Fig. 5 Temperature-dependence emission spectra of Cr(0.1)Zn(3)LN crystal measured from 77K to 300K under 325 nm excitation

LN 是空间群为 R3C-C<sub>3v</sub> 的三方晶系. Li<sup>+</sup> 与 Nb<sup>5+</sup> 离子处于氧八面体空隙中. 当 Cr<sup>3+</sup> 掺杂到 LN 晶体中时,它们通常取代 Li<sup>+</sup> 与 Nb<sup>5+</sup> 的格位. 由于是三方对称特性,掺杂在 LN 晶格中 Cr<sup>3+</sup> 离子的最低激发态<sup>2</sup>E 能级分裂成 2 $\bar{A}$ 与 $\bar{E}$ 能级<sup>[14]</sup>. 因此可观测到 Cr<sup>3+</sup> 离子  $\bar{E} \rightarrow {}^4A_2$  (R<sub>1</sub> 线) 与 2 $\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$  (R<sub>2</sub> 线) 荧光. 处于 Li<sup>+</sup> 与 Nb<sup>5+</sup> 离子二种格位中的 Cr<sup>3+</sup> 离子,可能观察到四条 R 线.

图 5 与提拉法技术生长的晶体光谱图非常相似<sup>[6]</sup>. 与文献进行比较可以得出 734.4、730.3 与 726.5 nm 分别由 Cr<sub>Nb</sub><sup>3+</sup>、Cr<sub>Nb</sub><sup>3+</sup> + Cr<sub>Li</sub><sup>3+</sup> 与 Cr<sub>Li</sub><sup>3+</sup> 所致,它们分别用 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> + R<sub>1</sub>' 与 R<sub>2</sub>' 表示<sup>[15]</sup>; 其中 R<sub>1</sub> 与 R<sub>2</sub> 归属于取代 Nb 格位的 Cr<sup>3+</sup> 发光中心(Cr<sub>Nb</sub><sup>3+</sup>), 而 R<sub>1</sub>' 与 R<sub>2</sub>' 归属于取代 Li 各位的 Cr<sup>3+</sup> 发光中心(Cr<sub>Li</sub><sup>3+</sup>). 723.6 与 725.8 nm 归属于 Cr<sub>Nb</sub><sup>3+</sup> 与 Cr<sub>Li</sub><sup>3+</sup> 离子的<sup>4</sup>T<sub>2</sub>能级的声子辅助吸收<sup>[14]</sup>. 因此,进一步说明了吸收光谱图 3 中 727 nm 的吸收带由发光中心离子的声子辅助吸收所导致,此结果与提拉法晶体技术生长的晶体相类似.

### 3 结论

坩埚下降法技术是一种适合生长 Zn, Cr : LN 晶体的有效工艺方法. 在合适的温度梯度、生长速率与温场条件下,能获得二英寸以上的大尺寸 LN 人工晶体. 生长初期晶体中的 Cr<sup>3+</sup> 含量比生长后期高. 在 532 nm 光的激发下,在 945 nm 中心有很宽的荧光发射带,而且随着 Zn 掺杂浓度的增加,发光中心发生红移. 在低温 77K 下,在 710~745 nm 的 R 线光谱中,发现 734.4、730.3、726.5、725.8、723.6 nm 五条荧光. 734.4、730.3 与 726.5 nm

分别由 Cr<sub>Nb</sub><sup>3+</sup>、Cr<sub>Nb</sub><sup>3+</sup> + Cr<sub>Li</sub><sup>3+</sup> 与 Cr<sub>Li</sub><sup>3+</sup> 所致,723.6 与 725.8 nm 归属于 Cr<sub>Nb</sub><sup>3+</sup> 与 Cr<sub>Li</sub><sup>3+</sup> 离子的<sup>4</sup>T<sub>2</sub>能级的声子辅助吸收. 在 Zn, Cr : LN 晶体中, Cr<sup>3+</sup> 离子取代 LN 晶体中的 Li 与 Nb 格位,形成 Cr<sub>Nb</sub><sup>3+</sup> 与 Cr<sub>Li</sub><sup>3+</sup> 发光中心.

### 参考文献

- 1 Kaminskii A A. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes, CRC Press, Boca Raton, 1996
- 2 Wang G, Han T P J, Gallagher H G, *et al.* Novel laser gain media based on Cr<sup>3+</sup>-doped mixed borates RX<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. *Appl Phys Lett*, 1995, **67**(26):3906~3908
- 3 高致慧,甘庆云,万俊康. 新型结构超宽带 LiNbO<sub>3</sub> 电光调制器件的优化设计. *光子学报*, 2005, **34**(3):365~368  
Gao Z H, Gan Q Y, Wan J K. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(3):365~368
- 4 郭亚军,张建,刘彩霞,等. Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 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 X, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5):570~572
- 5 周玉祥,郑威,刘彩霞,等. Mg : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体的生长及光学性能研究. *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
- 6 Jia W, Liu H, Knutson R, *et al.* Fluorescence spectra of Cr<sup>3+</sup> dimmers in LiNbO<sub>3</sub>. *Phys Rev B*, 1990, **41**(16):10906~10910
- 7 Diaz-Caro J, Garcia-Sole J, Bravo D, *et al.* MgO codoping-induced change in the site distribution of Cr<sup>3+</sup> ions in LiNbO<sub>3</sub>. *Phys Rev B*, 1996, **54**(18):13042~13046
- 8 Torchia G A, Sanz-Garcia J A, Diaz-Caro J, *et al.* Redistribution of Cr<sup>3+</sup> ions from Li<sup>+</sup> to Nb<sup>5+</sup> sites in ZnO codoped LiNbO<sub>3</sub> : Cr crystals. *Chemical Physics Letters*, 1998, **288**(1):65~70
- 9 Garcia Sole J, Bausa L E, Jaque D, *et al.* Rare earth and transition metal ion centers in LiNbO<sub>3</sub>. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, **54**(11):1571~1581
- 10 Kong Y, Wen J, Wang H. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefraction-LiNbO<sub>3</sub>. *Appl Phys Lett*, 1995, **66**(3):280~281
- 11 Wohlecke M, Corradi G, Betzler K, *et al.* Optical methods to characterize the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals. *Appl Phys B*, 1996, **63**(4):323~330
- 12 Xia H, Zeng X, Wang J, *et al.* Optical absorption spectra of LiNbO<sub>3</sub>, Fe : LiNbO<sub>3</sub> and Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> single crystals grown by Bridgman method. *Cryst Res Technol*, 2004, **39**(4):337~342
- 13 Xia H, Song H, Wang J, *et al.* Growth and fluorescence spectra of LiNbO<sub>3</sub> single crystals doped

- with  $\text{Eu}^{3+}$  by Bridgman method. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **85**(2,3): 280~285
- 14 Henderson B, Imbush C F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford University Press, 1989
- 15 Camarillo E, Tocho J, Vergara I, *et al.* Optical bands of  $\text{Cr}^{3+}$  induced by  $\text{Mg}^{2+}$  ions in  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr, Mg}$ . *Physical Review B*, 1992, **45**(9): 4600~4604

## Growth of $\text{LiNbO}_3$ Single Crystals Co-doped Fe and Zn by Bridgman Method and Their Emission Spectra

Xia Haiping, Wang Jinhao, Zhang Jianli, Zhang Yuepin, Zhang Xinmin

*Key Laboratory of Photo-electronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211*

Received date: 2004-06-14

**Abstract** Through the proper conditions such as feed materials with proper composition ( $\text{Li}_2\text{O}$  48.6 mol%,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  51.4 mol%), growth rate of less than 3 mm/h, a temperature gradient of 20~40°C/cm across the solid-liquid interface and suitable gradient field of the whole furnace,  $\text{LiNbO}_3$  crystals co-doped with  $\text{Cr}^{3+}$  ions in 0.1 mol% and Zn in 3 and 6 mol% can grow, respectively, by Bridgman method. The crystals without micro-defects are obtained, and there is no impurity center under the irradiation of He-Ne laser. The emission spectra between 700~1200 nm and the temperature-dependence emission spectra of R lines at 710~740 nm were measured. The observed R lines were attributed to the different  $\text{Cr}^{3+}$  ion sites ( $\text{Cr}_{\text{Li}}^{3+}$  and  $\text{Cr}_{\text{Nb}}^{3+}$ ) and the hot phonon-assistant absorption.

**Keywords** Zn; Cr-doped  $\text{LiNbO}_3$  crystal; Bridgman method; Optical spectra



**Xia Haiping** was born in 1967, graduated from Zhejiang University in 1984. He received the Ph. D. degree from Shanghai Institute of optics and Fine Machine, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, in materials science and technology in 1997. From 1997 to 1999 he was a post-doctor researcher in Nagoya Institute of Technology, Japan. Now he is a professor in Ningbo University, Zhejiang Province. His research interests are optical melting glasses, sol-gel derived functional materials, crystal growth and their optical properties. So far, more than 100 scientific papers have been published at home and abroad.