

Er:LiNbO₃ 晶体生长及光损伤性能的研究

于 峰, 王义杰, 刘 威

(哈尔滨理工大学 应用科学学院 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要:在 LiNbO₃ 晶体中掺入 Er₂O₃, 利用提拉法生长了 Er:LiNbO₃, 晶体类型分别为 Er(1 mol):LiNbO₃, Er(2 mol):LiNbO₃, Er(3 mol):LiNbO₃, 晶体 Li/Nb = 0.94. 通过测试晶体的吸收光谱, 确定晶体的吸收边发生红移. 测试了 Er:LiNbO₃ 晶体的荧光光谱, 用 Er³⁺ 团位束缺陷中心解释了 Er³⁺ 的荧光发射性能随 Er³⁺ 掺杂浓度的增加而提高的机理. 测试了 Er:LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值, Er(3 mol):LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值相对于其它两种晶体有显著的提高.

关键词: Er:LiNbO₃; 吸收光谱; 荧光光谱; 光损伤

中图分类号: O738; O782 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2009)05-0080-03

Growth and Photodamage Resistance Performances of Er:LiNbO₃ Crystal

YU Feng, WANG Yi-jie, LIU Wei

(School of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Doping Er₂O₃ in LiNbO₃, Er:LiNbO₃ crystals were grown by Czochralski method. The type of the crystals were Er(1 mol):LiNbO₃, Er(2 mol):LiNbO₃, Er(3 mol):LiNbO₃, Li/Nb = 0.94. Through the measurements of the absorption spectra, we confirm that the absorption edge continuous moves to long wavelength. We measure the emission spectra of the Er:LiNbO₃ crystals, explain that the emission ability of the Er³⁺ increases with the increase in Er³⁺ codoped concentration by Er³⁺ ions cluster defect center. The result of the photodamage resistance ability of Er:LiNbO₃ crystals shows that the threshold concentration of Er(3 mol):LiNbO₃ is much higher than the others.

Key words: Er:LiNbO₃; absorption spectra; emission spectra; photodamage

0 引 言

铌酸锂 (LiNbO₃, LN) 晶体是一种重要的多功能压电、铁电和电光晶体. 现已广泛用于制作各种光学及压电器件, 如表面波器件、高频高温换能器、红外探测器、激光调制器、激光倍频器、Q 开关、光参量振荡器、光波导器件等^[1].

Er:LiNbO₃ 晶体引起人们兴趣的原因是由于这种材料是 Er 离子的激光特性和 LiNbO₃ 晶体优良的

电光、声光和非线性光学性能的结合, 而且 Er 离子可以在光纤通信的最小损耗的第三个窗口 1.53 μm 波长附近产生激光^[2], 或进行光放大^[3-5]; 另一方面 Er:LiNbO₃ 晶体可以在集成光学中使有源器件和无源器件集成到一起, 对于集成光学具有重要意义. Er:LiNbO₃ 晶体随着 Er³⁺ 浓度的增加, 光损伤阈值逐渐增大, Er(3 mol):LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值比 Er(1 mol):LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值提高一个数量级, 是制作波导基片、波导激光器的优良晶体材料^[6-8].

收稿日期: 2008-05-27

作者简介: 于 峰 (1982—), 男, 硕士研究生, E-mail: yufengnilan@163.com;

王义杰 (1952—), 女, 教授, 硕士生导师.

1 实 验

1.1 Er:LiNbO₃ 晶体的生长

生长实验所需晶体的原料为 LiNbO₃、Nb₂O₅、Er₂O₃, 其中 LiNbO₃ 的纯度为 99.99%, Nb₂O₅ 的纯度为 99.99%, Er₂O₃ 的纯度为光谱纯. 生长晶体的配比为 Li/Nb=0.94 (摩尔比). 在 LiNbO₃ 晶体中分别掺入 0.5 mol、1.0 mol、1.5 mol 的 Er₂O₃, 用 Czochralski 提拉法生长 Er(1 mol):LiNbO₃ (1#), Er(2 mol):LiNbO₃ (2#), Er(3 mol):LiNbO₃ (3#), 将生长晶体沿 Y 面切割成 8 mm × 8 mm × 3 mm 的晶片并进行抛光处理. 晶体生长的工艺参数如表 1 所示.

表 1 Er:LiNbO₃ 晶体的生长工艺

晶体	温度梯度 / (°C/cm)	生长速率 / (mm/h)	旋转速率 / (r/min)
1#	40	2	15
2#	40	2	15
3#	50	2	20

1.2 Er:LiNbO₃ 晶体的吸收光谱

我们利用哈尔滨理工大学化工学院 CARY UV-Visible Spectrophotometer 紫外-可见分光光度计测试了 Er:LiNbO₃ 晶体的吸收谱, 结果如图 1 所示. 晶体吸收谱中吸收边随 Er³⁺ 浓度的变化规律如图 2 所示.

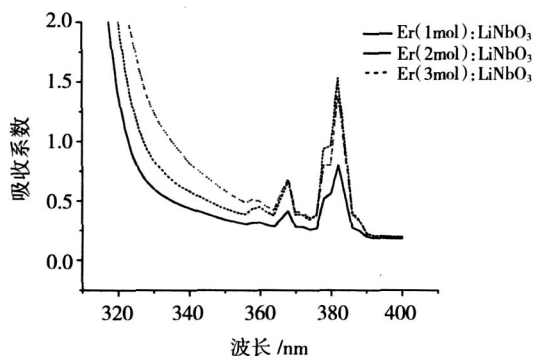


图 1 Er:LiNbO₃ 晶体的吸收光谱

1.3 Er:LiNbO₃ 晶体的荧光光谱

荧光光谱反映的是电子受激发射到高能级后, 又从高能级往低能级的跃迁过程. 利用 F-4500 FL Spectrophotometer 光谱仪测试了 Er:LiNbO₃ 晶体的荧光光谱, 测试结果如图 3 所示.

1.4 Er:LiNbO₃ 晶体的抗光损伤性能测试

所谓“光损伤”, 就是某些电介质晶体在高强度

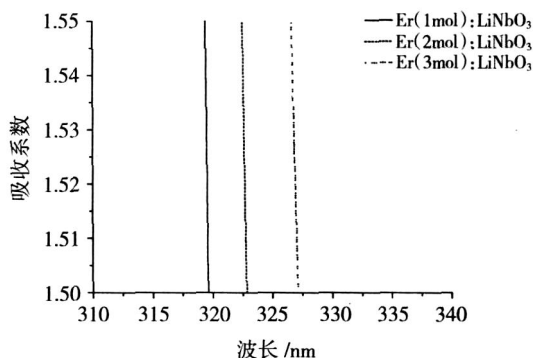


图 2 吸收谱中吸收边的变化

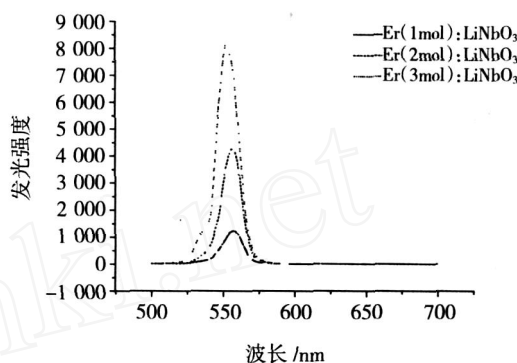
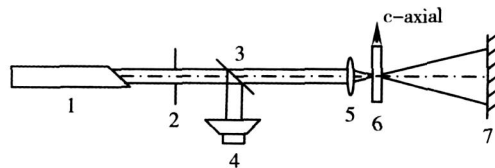


图 3 Er:LiNbO₃ 晶体的荧光光谱

激光照射下引起的晶体局部折射率变化, 从而使透过光波波前出现畸变, 导致光波散射, 所以也被称为“光折变效应”.

利用直接观测光斑变形法对实验样品进行了抗光损伤能力的测试, 实验装置如图 4 所示, 所用的激光器为波长 532 nm 的半导体激光器, 透镜的焦距为 30 cm. 通过观察光斑的变形情况, 确定晶体的抗光损伤能力, 实验结果列于表 2.



1-laser; 2-light shed; 3-beam splitter; 4-detector; 5-convex lens; 6-sample; 7-observation screen

图 4 抗光损伤能力实验测试装置

表 2 晶体的光损伤阈值

晶体	光损伤阈值 / (W/cm ²)
1#	62.47
2#	118.29
3#	884.83

2 结果与讨论

2.1 Er:L Nbo₃ 晶体吸收边移动机理

铈酸锂晶体是氧八面体铁电体,它的基本吸收边可以认为是电子由 O²⁻ 的 2p 轨道向 Nb⁵⁺ 的 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.若掺杂离子使 O²⁻ 的极化度增加,则电子变形性增大,电子从 O²⁻ 的 2p 轨道向 Nb⁵⁺ 的 4d 轨道的跃迁所需的能量会降低,导致吸收光谱中吸收边红移;反之,则使吸收边发生紫移.既吸收光谱中吸收边的移动与掺杂离子的极化能力有关. Er L Nbo₃ 晶体中, Er³⁺ 的极化能力为 86.7, Nb⁵⁺ 的极化能力为 58.5. Er³⁺ 的掺入将取代 (Nb_{Li})⁴⁺,使 O²⁻ 的极化度增加,电子变形性增大,跃迁所需的能量降低,导致吸收光谱中吸收边红移.如图 2 所示,随 Er³⁺ 掺杂浓度的增加,吸收光谱中吸收边依次发生红移, Er(3 mol): L Nbo₃ 晶体吸收边红移最大.当 Er³⁺ 掺杂浓度大于 3 mol 时,晶体吸收边移动也将遵循上述规律,发生持续红移.

2.2 Er:L Nbo₃ 晶体荧光光谱的变化

从图 3 荧光发射谱中可见,用 550 nm 波长激发 Er L Nbo₃ 晶体,在 500 nm ~ 700 nm 波长范围之间存在单一谱带,发射峰位于 557 nm 波段处,对应于 Er³⁺ 从 ⁴S_{3/2} 激发态到 ⁴I_{5/2} 基态的跃迁,发光强度为 1# / 2# / 3# = 1: 4: 8. Er L Nbo₃ 晶体中存在 Er³⁺ 团位束 (E_{Li}²⁺ - E_{Nb}²⁺), Er³⁺ 的发光性能与 Er³⁺ 团位束有密切的关系: Er³⁺ 团位束浓度越高, Er³⁺ 的发光性能越高; Er³⁺ 团位束浓度越低, Er³⁺ 的发光性能越低.本文中,当 Er³⁺ 的掺杂浓度达到 3 mol 时, Er³⁺ 团位束浓度达到最高, Er³⁺ 的荧光发射性能明显增强,强度分别是 Er(1 mol): L Nbo₃ 发射性能的 8 倍, Er(2 mol): L Nbo₃ 发射性能的 2 倍.当 Er³⁺ 掺杂浓度大于 3 mol 时,晶体荧光发射性能没有出现明显的变化,认为在 Er³⁺ 的掺杂浓度达到 3 mol 时,晶体中 Er³⁺ 团位束浓度达到最大.

2.3 Er:L Nbo₃ 晶体光损伤增强机理

调节激光器的输出功率,同时观察透射光斑的形状.当激光功率密度较小时,晶体中不产生光损伤,透射光斑为圆形.当激光的功率密度逐渐增大到某一值时,晶体内产生光损伤,此时透射光斑沿晶体 C 轴拉长,发生畸变.透射光斑开始变形时的激光功率密度定义为晶体光损伤阈值.

固液同成分配比 (Li/Nb = 0.94) L Nbo₃ 晶体中存在大量的锂空位 (V_{Li})⁻ 和反位铌 (Nb_{Li})⁴⁺,形成晶体的光折边中心. Er³⁺ 的掺入将取代晶体中的 (Nb_{Li})⁴⁺,并占据 (V_{Li})⁻ 形成 E_{Li}²⁺,使晶体的光折边中心减少,光损伤阈值增加.如表 2 所示, Er³⁺ 的掺杂浓度达到 3 mol 时晶体的光损伤阈值最高,分别是 Er(1 mol): L Nbo₃ 光损伤阈值的 14 倍, Er(2 mol): L Nbo₃ 光损伤阈值的 7 倍.当 Er³⁺ 掺杂浓度大于 3 mol 时,晶体光损伤阈值变化不明显,所以认为当 Er³⁺ 掺杂浓度为 3 mol 时,晶体的光折边中心基本消失.

3 结 语

通过提拉法得到了 Er L Nbo₃ 晶体,测试了晶体的吸收光谱,研究了晶体的吸收边移动机理.测试了 Er L Nbo₃ 晶体的荧光光谱,应用 Er³⁺ 团位束模型解释了 Er³⁺ 的发光性能与 Er³⁺ 的掺杂浓度之间的关系.对 Er L Nbo₃ 晶体进行了光损伤性能测试,结果表明 Er(3 mol): L Nbo₃ 的抗光损伤能力最高,并分析了光损伤能力增强的机理以及与 Er³⁺ 的掺杂浓度关系.

参 考 文 献:

- [1] 张福学,孙 慷.压电学[M].北京:国防工业出版社,1984: 158
- [2] BR N K M M R, SOHLER W, SUEHE H. Continuous-wave Erbium-diffused L Nbo₃ Waveguide Laser[J]. Electron, 1991, 27(5): 415 - 417.
- [3] HUANG Chihui, LEON McCaughan. 980-nm-pumped Er-doped L Nbo₃ Waveguide Amplifiers: A Comparison with 1484nm pumping[J]. Electron, 1996, 2(2): 367 - 372
- [4] HUANG Chihui, LEON McCaughan. Photorefractive-damage-resistant Er-indiffused MgO: L Nbo₃ ZnO-waveguide Amplifiers and Lasers[J]. Electron, 1997, 33(19): 1639 - 1640.
- [5] MAROTZ J, R N G H O F E R K H, R U P P R A, et al. Light Induced Scattering in Photorefractive Crystals[J]. IEEE J Quantum Electron, 1986, 22(8): 1376.
- [6] ZHEN X H, L I H T, SUN Z J, et al. Defect Structure and Optical Damage Resistance of Mg: Mn: Fe: L Nbo₃ [J]. J. Phys. D: Appl. Phys, 2004, 37: 634 - 637.
- [7] 李铭华,高元凯,贾晓林,等.激光晶体 Nd: ZnO: L Nbo₃ 的生长及其光学性能[J].中国激光,1994,21(1): 74 - 76
- [8] 徐悟生,许士文,王 锐,等. Ng In: L Nbo₃ 晶体波导基片光损伤性能研究[J].硅酸盐学报,2003,31(1): 5 - 8

(编辑:温泽宇)