

文章编号: 1001-3806(2008)03-0284-03

Mg:Er:LiNbO₃ 晶体的激光性能和 550nm 寿命特性研究

王义杰¹, 于海涛¹, 孙亮², 徐玉恒²

(1. 哈尔滨理工大学 应用科学学院, 哈尔滨 150080; 2. 哈尔滨工业大学 材料学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 为了测试 Mg:Er:LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值和红外光谱, 采用 Czochralski 技术生长出优质的 Mg:Er:LiNbO₃ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, y = 0.01$ (摩尔分数)) 晶体。通过实验得出 Mg(0.06):Er:LiNbO₃ 和 Mg(0.08):Er:LiNbO₃ 晶体抗光损伤阈值比 LiNbO₃ 晶体提高 2 个数量级以上, 且它们的红外光谱 OH⁻ 吸收峰移到 3535cm⁻¹ 附近; 在波长 510nm ~ 580nm 范围内得到 Mg:Er:LiNbO₃ 晶体稳态发射谱。结果表明, Mg²⁺ 浓度增加抗光损伤能力增加, 掺进摩尔分数为 0.04 的 MgO 是 Mg:Er:LiNbO₃ 晶体寿命最长的晶体。

关键词: 激光技术; Mg:Er:LiNbO₃ 晶体; 激光性能; 光损伤阈值; 寿命特性

中图分类号: O734 **文献标识码:** A

Study on laser property and 550nm lifetime characteristics of lithium niobate doped with magnesium and erbium

WANG Yi-jie¹, YU Hai-tao¹, SUN Liang², XU Yu-heng²

(1. Applied Science College Harbin University of Science and Technology Harbin 150080 China; 2. School of Materials Science and Engineering Harbin Institute of Technology Harbin 150001, China)

Abstract In order to measure the photo damage threshold and infrared spectra of Mg:Er:LiNbO₃ crystals, the high quality Mg:Er:LiNbO₃ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, y = 0.01$ (mole fraction)) crystals were grown by Czochralski technique. The experiment indicated that the photo damage resistance ability of Mg(0.06):Er:LiNbO₃ and Mg(0.08):Er:LiNbO₃ crystals improved the two orders magnitude over higher than that of LiNbO₃ crystals and their OH⁻ absorption peak of infrared spectra shifts to 3535 cm⁻¹ nearby. The experiment gained the steady state shoot spectra of Mg:Er:LiNbO₃ crystals in wavelength 510nm ~ 580nm finding doped with mole fraction 0.04 of MgO. The results showed that the Mg²⁺ concentration increased the photo damage resistance ability increased and the lifetime of Mg:Er:LiNbO₃ crystal doped with mole fraction 0.04 of MgO was the longest.

Key words laser technique; Mg:Er:LiNbO₃ crystal; laser property; photo damage threshold; lifetime characteristics

引 言

Er:LiNbO₃ 晶体结合了 Er 离子的激光特性和 LiNbO₃ 晶体优良的电光、声光^[1] 和非线性光学性能, 从而引起人们的研究兴趣^[2]。尤其是 Er 离子可以在光纤通信的最小损耗的第 3 个窗口 1.53μm 波长附近产生激光, 也可以进行光放大^[3]。另一方面, 这种晶体材料可以在集成光学中使有源器件和无源器件如耦合器、滤波器和调制器集成到一起, 对于集成光学具有重要意义^[4]。通过周期性极化 Er:LiNbO₃ 晶体的准位相匹配、自激发可以同时产生 3 个原色的激光^[5,7]。

作者一方面报道以提拉法获得组分均匀且无各种

宏观缺陷的新型光波导基片材料和激光基质材料 Mg:Er:LiNbO₃ 晶体。另一方面, 通过 X 射线和红外光谱手段, 研究 Mg 离子在 LiNbO₃ 晶体中的占位情况以及 Mg 的掺量对 Mg:Er:LiNbO₃ 晶体抗光损伤能力的影响。同时也研究了 550nm Mg:Er:LN 的寿命特性。

1 实 验

1.1 Mg:Er:LiNbO₃ 晶体的生长

原料为 Nb₂O₅ (4N), Li₂CO₃ (4N), MgO (光谱纯) 和 Er₂O₃ (光谱纯), 成分比为 $n(\text{Li})/n(\text{Nb}) = 0.946$ 在 LiNbO₃ 中掺入 0.005 (摩尔分数, 下同) 的 Er₂O₃, 并分别掺入摩尔分数为 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 的 MgO, 提拉法生长 0.02Mg:0.01Er:LiNbO₃, 0.04Mg:0.01Er:LiNbO₃, 0.06Mg:0.01Er:LiNbO₃, 0.08Mg:0.01Er:LiNbO₃ 晶体。Mg:Er:LiNbO₃ 晶体成分分配比见表 1。处理后晶片尺寸为 10mm × 8mm ×

作者简介: 王义杰 (1952-), 女, 教授, 主要研究领域为功能材料。

E-mail: wyjie@tom.com

收稿日期: 2007-04-24; 收到修改稿日期: 2007-07-04

Table 1 Photo damage thresholds of Mg:Er:LNbO₃ crystals

sample	n(Mg)	n(Er)	R/(W·cm ⁻²)
LNbO ₃			1.4 × 10
1 [#]	0.02	0.01	6.4 × 10 ²
2 [#]	0.04	0.01	9.4 × 10 ²
3 [#]	0.06	0.01	3.3 × 10 ³
4 [#]	0.08	0.01	2.1 × 10 ²

1mm(z, x, y), 进行光学级抛光。

1.2 Mg:Er:LNbO₃ 晶体光折变阈值的测试^[8]

采用透射光斑变形法测试 Mg:Er:LNbO₃ 晶体光损伤阈值。图 1 为透射光斑变形法测试晶体光损伤值光路图。以 Ar⁺ 激光器作光源, λ = 514.5nm, 光束

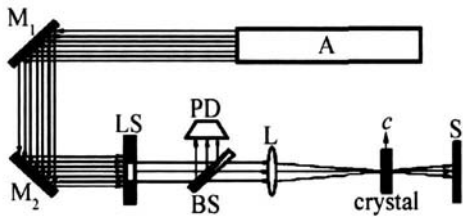


Fig 1 Setup diagram for measurement of optical damage thresholds. M₁, M₂—reflect mirror; L—light shed; PD—power detector; BS—beam splitter; L—len; S—screen; A—Ar laser

照射在晶体的 y 面。激光功率密度较低时, 透射光斑是圆形, 当功率密度达到一定值时, 光斑开始变形, 沿着晶体 c 轴伸长。晶体样品的光损伤阈值测试结果见表 1。

由测试结果看出, Mg:Er:LNbO₃ 晶体的光损伤阈值高于 LNbO₃ 晶体且随着 Mg²⁺ 浓度增加而增加。3[#] 晶体和 4[#] 晶体抗光损伤阈值比 LNbO₃ 晶体提高 2 个数量级以上。

1.3 Mg:Er:LNbO₃ 晶体抗光损伤阈值增强机理

由锂空位模型, 在 LNbO₃ 中存在锂空位 V_{Li}⁻ 和反位铌 Nb_{Li}⁴⁺ 两种本征缺陷, 光折变中心 Nb_{Li}⁴⁺/Nb_{Li}⁵⁺ 使 LNbO₃ 晶体产生光折变效应。在 LNbO₃ 中掺进 Mg²⁺ 和 Er³⁺, 两种离子取代 Nb_{Li}⁴⁺, Nb_{Li}⁴⁺ 使其浓度降低, 使 Nb_{Li}⁴⁺/Nb_{Li}⁵⁺ 光折变中心作用减弱, 提高了晶体光损伤阈值, 当 Mg²⁺ 达到阈值浓度完全取代 Nb_{Li}⁴⁺ 使 3[#] 晶体和 4[#] 晶体抗光损伤阈值比 LNbO₃ 晶体提高 2 个数量级以上。

1.4 Mg:Er:LNbO₃ 晶体的红外光谱

H⁺ 在 LNbO₃ 晶体生长过程中进入晶体内部与氧结合, 以 OH⁻ 形式影响其光折变性能, 对全息光栅热固定、光波导、暗电导等产生重要影响。OH⁻ 的吸收峰随着掺进杂质的浓度和 LNbO₃ 晶体中 [Li]/[Nb] 比变化而移动。通过 OH⁻ 的吸收峰的位置可以确定掺杂离子的阈值浓度和 LNbO₃ 晶体的缺陷情况。

采用 Avatar 360 型 FT-R 红外光谱仪测试 Mg:Er:LNbO₃ 晶体的红外光谱, 测试结果如图 2 所示。

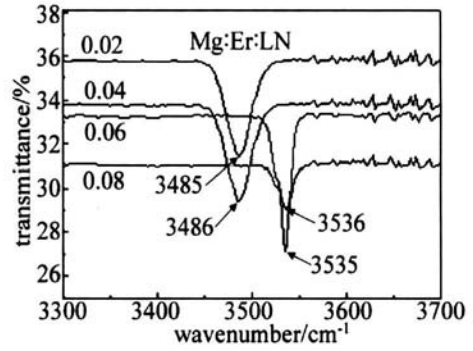


Fig 2 Infrared spectra of Mg:Er:LNbO₃ crystal

红外光谱取值范围为 3300cm⁻¹ ~ 3700cm⁻¹, Mg:Er:LNbO₃ 晶体和掺量低于 0.05 的 Mg:Er:LNbO₃ 晶体吸收光谱中 OH⁻ 的吸收峰位于 3485cm⁻¹ 附近, 而 MgO 的掺量在 0.05 以上时, 相应吸收峰移到 3535cm⁻¹ 附近。

1.5 Mg:Er:LNbO₃ 晶体 OH⁻ 吸收峰移动机理

根据锂空位模型, 在 LNbO₃ 晶体中存在锂空位 V_{Li}⁻ 和反位铌 Nb_{Li}⁴⁺ 两种本征缺陷, 由于锂空位 V_{Li}⁻ 带负电荷, 它很容易吸引 H⁺, H⁺ 与 O²⁻ 结合形成 OH⁻。OH⁻ 与 4V_{Li}⁻ 和 Nb_{Li}⁴⁺ 形成 4V_{Li}⁻Nb_{Li}⁴⁺O—H 缺陷集团振动在 3482cm⁻¹ 附近, 当 Mg²⁺ 未达到阈值浓度, 它取代 Nb_{Li}⁴⁺ 占据锂位, 它对 H⁺ 起排斥作用, H⁺ 不会聚集在 Mg_{Li}⁴⁺ 附近, 此时 OH⁻ 吸收峰仍然聚集在锂空位附近。OH⁻ 吸收峰仍在 3482cm⁻¹ 附近。Er³⁺ 在 Er:LNbO₃ 晶体中同时取代 Nb_{Li}⁴⁺ 和 Li⁺ 占据 Li 位以 Er_{Li}²⁺ 形式存在。形成 Er_{Li}²⁺ 需要 2 个 V_{Li}⁻ 达到电荷平衡, 这时 OH⁻ 与 2V_{Li}⁻Er_{Li}²⁺ 形成 2V_{Li}⁻Er_{Li}²⁺O—H 缺陷集团, 振动在 3488cm⁻¹ 位置。在 Mg:Er:LNbO₃ 晶体中当 Mg²⁺ 未达到阈值浓度, 4V_{Li}⁻Nb_{Li}⁴⁺O—H 和 2V_{Li}⁻Er_{Li}²⁺O—H 两个缺陷集团联合振动 3485cm⁻¹ 附近。当 Mg²⁺ 达到阈值浓度, Mg²⁺ 开始进入 Nb³⁺ 位形成 Mg_{Nb}³⁻, 其中 Mg_{Nb}³⁻ 比 V_{Li}⁻ 更具有吸引 H⁺ 的能力, 因此晶体中的 H⁺ 便聚集在附近, 红外光谱主要反映 Mg_{Nb}³⁻O—H 缺陷集团的受激振动。因为 Mg_{Nb}³⁻ 比 V_{Li}⁻ 对 H⁺ 具有更强的吸引力, OH⁻ 吸收光子受激振动需要更高的能量, Mg_{Nb}³⁻O—H 震动 3535cm⁻¹ 附近(紫移)。

1.6 Mg:Er:LNbO₃ 晶体吸收光谱的光谱项

Er³⁺ 的基态光谱项为 ⁴I_{5/2}, 由吸收光谱测试结果 Mg:Er:LNbO₃ 晶体有下列(见表 2)光谱项的跃迁组成。

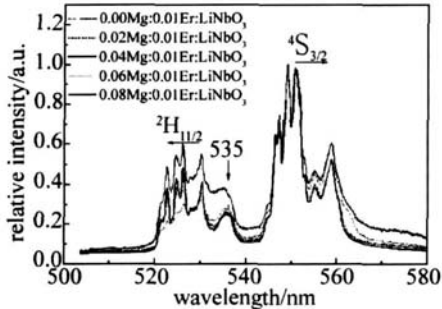
实验结果 ⁴I_{5/2} → ⁴G_{11/2} 跃迁能级的吸收振子强度最高, 是利用率最高的抽运光波长, ⁴I_{5/2} → ²H_{11/2} 跃迁能级的吸收振子强度也较高, 用此波长的光源进行抽运利用率也较高。

Table 2 Transition spectra term and homologous energy level of Mg:Er:LiNbO₃ crystal

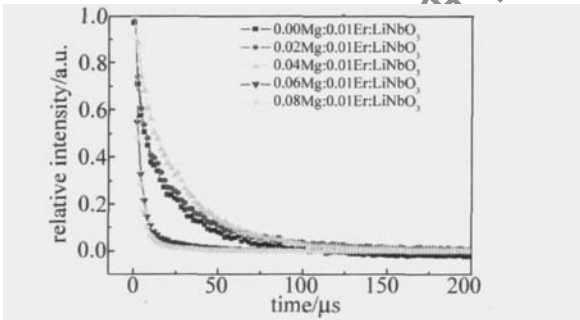
transition spectra term	transition energy level	transition spectra term	transition energy level
⁴ G _{21/2}	0.378 μ m (the strongest absorption peak)	⁴ I _{1/2}	0.974 μ m
² H _{11/2}	0.520 μ m	⁴ I _{3/2}	1.059 μ m ~ 1.542 μ m
⁴ F _{9/2}	0.653 μ m		

2 飞秒激光器分析 550nm 寿命特性

室温下,在波长 510nm ~ 580nm 范围内,得到 Mg:Er:LiNbO₃ 稳态发射谱,如图 3 所示。随着 MgO 的

Fig 3 Er:LiNbO₃ emission spectra of high doping magnesium oxide

加入, Mg 浓度提高超出光损伤阈值,发射强度逐渐提高。然而,当晶体的掺杂在晶体的光损伤阈值浓度下,发射强度是逐渐减弱的。在重掺镁晶体中,除了发射峰在 535nm 处相对于不掺杂或少量掺杂晶体显示出蓝移外,其它的 9 处主要峰值相比只有略微的不同。作者分析了样品在 550nm 的强度衰减曲线图,每一个指数衰减曲线可以很好地符合到时间决定谱图。图 4 反映了 MgO 掺入的浓度对寿命测量的影响,可以看

Fig 4 Er:LiNbO₃ photo attenuation mechanics chart of high doping magnesium oxide

到,当 MgO 掺入量超出光损伤阈值时,寿命急剧地减小。它的寿命比低于光损伤阈值时减少 82%,另外,当 MgO 的掺入量低于阈值浓度时,寿命的增长与

掺入量成比例。但是当重掺 MgO 时,情况却相反。最长寿命在铌酸锂晶体掺入摩尔分数为 0.04 的 MgO 时,它的寿命相比未掺杂晶体延长了近 33%。526nm 和 559nm 的寿命特性与 550nm 很相近。

3 结论

采用提拉法生长 Mg:Er:LiNbO₃ 晶体,测试晶体的抗光损伤阈值, 3rd 和 4th 晶体样品抗光损伤阈值比 LiNbO₃ 提高 2 个数量级以上, OH⁻ 吸收峰移到 3535cm⁻¹ 附近。利用锂空位模型对 Mg:Er:LiNbO₃ 晶体,抗光损伤机理, OH⁻ 吸收峰移动机理进行研究。Mg:(0.04):Er:LiNbO₃ 晶体寿命最长, Mg:Er:LiNbO₃ 晶体的激光性能优于 Er:LiNbO₃ 晶体。

参考文献

- [1] PANG Zh G, YU K X, FAN H. Study of the optimum operating mode in lithium niobate acousto-optic modulator [J]. Laser Technology, 2007, 31(2): 160-162(in Chinese).
- [2] RUAN Y F, LIB L, LIW R. Spectral data and Stark-level energies of Er³⁺ ions in lithium niobate [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1995, 24(4): 272-277(in Chinese).
- [3] CHEN D Zh, GAO J B, WEN Zh L, *et al*. Electro-optic Q-switch technique for 1.54 μ m Er-glass lasers [J]. Laser Technology, 2001, 25(2): 95-96(in Chinese).
- [4] HU W Sh, CHEN Sh F. The development of Er:LiNbO₃ waveguide laser [J]. Optoelectronic Technology and Information, 2000, 13(6): 1-7(in Chinese).
- [5] MAYERS L E, ECKARDT R C, FEJER M M, *et al*. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃ [J]. JOSA, 1995, B12(11): 2102-2116.
- [6] BYER R L. Quasi-phase-matched nonlinear interactions and devices [J]. Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials, 1997, 6(4): 549-592.
- [7] BISSON S E, ARMSTRONG K M, KULP T, *et al*. Broadly tunable mode-locked CW optical parametric oscillator based on periodically poled lithium niobate [J]. Applied Optics, 2001, 40(33): 6049-6055.
- [8] LIM H, GAO Y K, JIA X L, *et al*. Growth and optical properties of laser crystal Nd:ZnO:LiNbO₃ [J]. Chinese Journal of Lasers, 1994, 2(1): 72-76(in Chinese).