

文章编号: 1001-9014(2009)03-0181-03

四价掺杂铌酸锂晶体

孔勇发, 刘士国, 刘宏德, 许京军

(南开大学 弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

摘要:综述了四价掺杂(包括铪和锆)铌酸锂晶体的研究进展. 掺铪铌酸锂晶体具有与掺镁铌酸锂晶体相似的抗光折变性能, 而掺锆铌酸锂晶体的抗光折变性能远优于掺镁铌酸锂晶体. 铪铁双掺与锆铁双掺铌酸锂晶体兼有高光折变灵敏度和高光折变衍射效率的性质. 并且在掺杂量超过阈值时, 铪离子和锆离子在铌酸锂晶体中都具有接近于 1 的有效分凝系数. 这些实验结果表明, 四价掺杂铌酸锂有望成为出色的非线性光学晶体.

关键词:铌酸锂; 掺铪; 掺锆

中图分类号: O799; O437 **文献标识码:** A

TETRAVALENT IONS DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

KONG Yong-Fa, LIU Shi-Guo, LIU Hong-De, XU Jing-Jun

(The MOE Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, Nankai University, Tianjin 300457, China)

Abstract: The recent progress of HfO₂ and ZrO₂ doped LiNbO₃ crystals was reviewed. LN:Hf crystal has similar optical damage resistance as LN:Mg, but LN:Zr has much better property than LN:Mg. LN:Fe, Hf and LN:Fe, Hf crystals have both fast photorefractive response speed and high saturation diffraction efficiency. And the distribution coefficient of ZrO₂ in LiNbO₃ is close to one. These results indicate that the tetravalent ions doped LiNbO₃ will be the excellent nonlinear optical crystals.

Key words: lithium niobate; hafnium doped; zirconium doped

引言

铌酸锂晶体是一种集电光、声光、压电、光弹、非线性、光折变及激光活性等效于一身的人工晶体, 具有自身机械性能稳定、易加工、耐高温、抗腐蚀、原材料来源丰富、价格低廉、易生长成大晶体的优点, 尤其是对很多杂质都具有良好的固溶性, 且晶体的性能随着杂质的种类和数量的不同而发生明显的改变, 是至今人们所发现的光学性能最多、综合指标最好的晶体, 具有十分广阔的市场应用前景, 被称为“非线性光学硅”(silicon of nonlinear optics)^[1].

光折变效应首先发现于铌酸锂和钽酸锂晶体^[2], 而后推广到普通无机电光晶体、半导体材料、甚至有机聚合物的众多材料. 光折变效应一方面开拓了铌酸锂晶体在高密度信息存储、激光物理、信息处理与计算等领域的应用, 同时又限制了它在频率转换、光参量振荡^[3]、Q 开关、光波导等方面的应用.

1980 年南开大学和西南技术物理所合作在南开大学晶体物理实验室发现当铌酸锂晶体中的掺镁量超过 4.6 mol% (阈值) 时, 晶体的抗光折变能力可以提高两个量级以上^[4], 这一效应在 SPIE 会议上被报道后, 引起国内外学者的广泛关注. 高掺镁铌酸锂晶体也被国外誉为“中国之星”(Star of China), 被国内誉为中国晶体界对世界晶体的主要贡献之一. 目前掺镁铌酸锂晶体常在一些专业著作中独立于铌酸锂晶体之外被列为几种常用的 (Often-used) 非线性光学晶体^[5].

然而, 掺镁铌酸锂晶体的实际应用远没有达到人们的预期, 这其中一个是重要的原因就是, 掺镁铌酸锂晶体中的掺杂量一般在 5 mol% 以上, 并且镁在铌酸锂晶体中的分凝系数大于 1, 导致掺镁铌酸锂晶体在生长过程中的分凝现象严重, 晶体中存在大量的生长条纹, 严重影响了晶体的光学均匀性. 虽然人们就这一问题展开了大量的研究工作, 但始终没有

收稿日期: 2008-11-15, 修回日期: 2009-01-18

Received date: 2008-11-15, revised date: 2009-01-18

基金项目: 国家“863”资助项目(2007AA03Z459), 国家自然科学基金(60578019)

作者简介: 孔勇发(1968-), 男, 河北献县人, 教授, 主要从事非线性光学晶体研究.

找到 MgO、Li₂O、Nb₂O₅ 的三相同成分点,晶体的质量没有明显的提高.以后发现的铈、钪、钽等元素^[6~8],虽然也可以像镁那样大幅提高铌酸锂晶体的抗光折变性能,但晶体的质量并没有实质性的提高.另一方面,掺镁铌酸锂晶体的抗光折变性能提高的幅度还不够大,1998 年南开大学的温金珂等人发现富锂掺镁铌酸锂晶体的抗光折变性能可以比同成分掺镁铌酸锂晶体再提高一个量级^[9];1998 年日本的 Furukawa 等人发现近化学计量比掺镁铌酸锂晶体的抗光折变能力比同成分铌酸锂晶体提高 4 个量级^[10].我们的研究表明,进一步提高近化学计量比铌酸锂晶体的锂铌比,晶体的抗光折变性能可以比同成分铌酸锂晶体提高 6 个量级以上^[11].这些结果表明,常用的同成分掺镁铌酸锂晶体的抗光折变性能其实并不出色.

最近, Kokanyan 等人发现掺四价元素铪,也能够大幅提高铌酸锂晶体的抗光折变性能^[12,13].我们的研究结果显示,铪的掺杂阈值为 4.0mol%,低于掺镁铌酸锂晶体的阈值浓度;并且此时的分凝系数为 0.94,优于镁离子的 1.2^[14].2007 年我们报道了具有更加优异抗光折变性能的掺铪铌酸锂晶体^[15].更加有趣的是双掺铪铁及双掺铪铁铌酸锂晶体具有比已知掺杂组合更加优异的光折变性能^[16,17].作者认为,四价离子的优势在于其价态更加接近五价的铌离子,由此导致其有更加接近于 1 的有效分凝系数以及较低的掺杂阈值.因此,四价掺杂可能是最佳的抗光折变掺杂.本文简介了我们在这方面的研究进展.

1 抗光折变

分别用光斑畸变法和全息光栅法检测了掺铪铌酸锂(LN:Hf)和掺铪铌酸锂(LN:Zr)晶体的抗光折变性能,作为对比,也观测了掺杂量为 6.5mol% 的掺镁铌酸锂(LN:Mg)晶体,实验结果如表 1 所列.可见 LN:Hf 晶体的抗光折变性能与 LN:Mg 晶体相当.但 LN:Zr 晶体的抗光折变性能远高于 LN:Mg 晶体,光斑畸变的实验结果是掺杂 6.5mol% 的 LN:Mg 晶体的 40 倍以上,如果是刚过阈值时的 10⁴W/cm²,则提高了 3 个量级;全息光栅测得的双折射变化的饱和值也比后者小近一个量级.并且掺铪铌酸锂晶体的掺杂阈值仅为 2.0mol%,远小于掺镁铌酸锂晶体的 4.6mol%.掺铪铌酸锂晶体的阈值在 4.0mol% 附近,也小于 LN:Mg 晶体.最近的研究结果显示,铪的阈值可能在 2.0~3.0mol% 之间^[18].

表 1 LN:Zr、LN:Hf 与 LN:Mg 晶体抗光折变性能的比较
Table 1 The photorefractive resistance properties of LN:Zr, LN:Hf, and LN:Mg crystals

Properties	LN:Mg	LN:Hf	LN:Zr
Optical damage resistance (W/cm ²)	5 × 10 ⁵ *	5 × 10 ⁵	>2 × 10 ⁷
Saturation refractive index change	7.8 × 10 ⁻⁶ *	8.4 × 10 ⁻⁶	7.1 × 10 ⁻⁷
Doping threshold (mol% in melt)	4.6	4.0	2.0

*6.5 mol% in melt

表 2 LN:Fe、Zr、LN:Fe、Hf 与 LN:Fe 及 LN:Mg、Fe 晶体光折变性能的比较

Table 2 The photorefractive properties of LN:Fe, Zr, LN:Fe, Hf, LN:Fe, and LN:Mg, Fe crystals

Sample	Doping concentrations				Photorefractive properties		
	Fe (wt%)	Mg (mol%)	Hf (mol%)	Zr (mol%)	η_{sat} (%)	τ_r (s)	S (cm/J)
LN:Fe	0.01				70	160	
LN:Fe,Mg ₂	0.01	2			70	60	
LN:Fe,Mg ₆	0.01	6			15	15	
LN:Fe,Hf ₂	0.03		2		68.0	17.2	3.99
LN:Fe,Hf ₅	0.03		5		55.4	10.7	5.23
LN:Fe,Zr ₁	0.03			1	25.5	2.2	13.46
LN:Fe,Zr ₃	0.03			3	32.7	1.8	13.48

2 光折变

对于光折变效应而言,铌酸锂晶体的掺杂可分为两类,一类如镁、铈、钪、钽以及铪、铪,能够大幅提高晶体的抗光折变能力,称作抗光折变掺杂;另一类,如铁、铜、锰、铈等,能够有效提高晶体的光折变能力,称作光折变掺杂.其中掺铁铌酸锂晶体以其高光折变衍射效率、长保存时间、高晶体均匀性而被广泛使用;但掺铁铌酸锂存在明显的弱点,如响应时间长,抗光伤能力低,读出过程的挥发性等.张光寅等人曾提出,将适当浓度的镁掺入掺铁铌酸锂晶体,可以大幅提高晶体的响应时间及抗光散射能力^[19].进一步的研究表明,当掺镁量超过阈值时,Fe³⁺ 离子的晶格占位由锂位变位铌位,从而失去了光折变受主中心的作用^[20].因此镁铁双掺铌酸锂(LN:Fe, Mg)晶体的光折变衍射效率显著降低,不是理想的双掺组合.

我们生长了铪铁双掺铌酸锂(LN:Fe, Hf)及铪铁双掺铌酸锂(LN:Fe, Zr)晶体,研究了其光折变性能,具体的实验结果如表 2 所列.可见,当掺铪量超过阈值时,光折变衍射效率并没有大幅降低,但响应时间却较 LN:Fe, Mg₆ 晶体进一步缩短,因此 LN:Fe, Hf₅ 晶体具有较高的光折变灵敏度.对于 LN:Fe, Zr 晶体,虽然光折变衍射效率较单掺铁铌酸锂晶体下降了一倍以上,但仍要比 LN:Fe, Mg₆ 晶体提高一倍多,尤其是响应时间已缩短至仅有 2s,不但较 LN:Fe

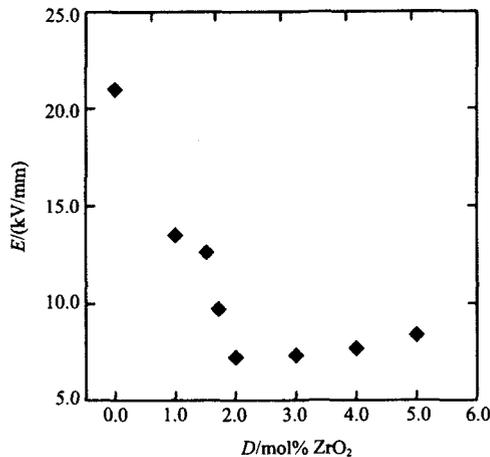


图1 掺铈铌酸锂晶体畴反转电场 E 与掺杂浓度 D 的关系
Fig.1 The relationship between the reversal field E and doping concentration D of LN:Zr

下降了近两个量级,即使是较 LN:Fe, Mg 和 LN:Fe, Hf 晶体,也下降了 5~8 倍,因此光折变灵敏度大幅提高,是目前的最佳双掺组合.造成这种现象的原因是当四价的铈与铈离子超过阈值时,只是消除了反位铈离子,并不改变铁离子的晶格占位,因此铁离子仍然起到光折变中心的作用^[16,17].

3 畴反转

周期极化铌酸锂晶体(PPLN)是目前准相位匹配技术的常用材料,但是光折变效应限制了它的使用范围.周期极化掺镁铌酸锂晶体(PPMgLN)不但具有较强的抗光折变能力,也具有较低的畴反转电场,因而受到人们的极大关注.但 PPMgLN 的制作较 PPLN 困难得多,成为制约其广泛使用的瓶颈.我们研究了掺铈铌酸锂晶体畴反转电场随掺铈量的变化情况,详见图 1.随着掺铈量的提高,畴反转电场从名义纯晶体的 21kV/mm 迅速下降,在阈值附近达到最低值 7.2kV/mm,而后缓慢上升.值得注意的是,畴反转时 LN:Zr 晶体的畴界运动速度较慢,约比 LN:Mg 晶体慢一个量级,这对于周期结构的精确控制大有益处.

4 晶体生长

不论是掺铈铌酸锂还是掺铈铌酸锂晶体,都可以由常用的提拉法生长,且生长工艺与生长其它掺杂晶体并无本质差别.我们知道,要生长高质量的单晶,组分均匀性是重要条件.正如前面指出的那样,无论是掺镁还是掺铈,在掺杂量达到阈值时,掺杂离子的有效分凝系数均不等于 1,使得晶体组

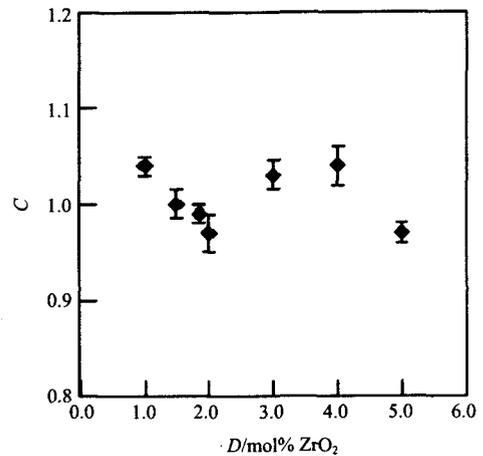


图2 铈离子在铌酸锂晶体中的有效分凝系数 C 与掺杂量 D 的关系

Fig.2 The relationship between the distribution coefficient C and doping concentration D of Zr⁴⁺ ions

分不均匀性在所难免.我们的研究表明,掺铈铌酸锂晶体在掺杂量达到 4mol% 时,铈离子的分凝系数为 0.94,比镁离子的 1.2 更接近 1.掺铈铌酸锂晶体的实验结果如图 2 所示,在测量范围内(1~5mol%),铈离子的分凝系数均接近 1,在阈值 2mol% 时为 0.97,远比镁离子接近 1,更容易生长组分均匀的晶体,有助于提高晶体的光学质量,利于晶体的实际应用.

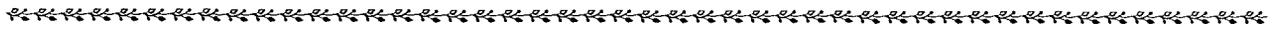
5 结论

四价掺杂铌酸锂晶体可以具有比掺镁铌酸锂晶体更加出色的抗光折变性能,双掺铁时可具有更高的光折变灵敏度,超过掺杂阈值时可具有接近于 1 的有效分凝系数,畴界运动速度较慢,是一类性能优异的掺铈铌酸锂晶体.四价掺杂,尤其是掺铈铌酸锂晶体的发现,为我们深入理解光折变晶体的诸多物理机制开辟了新视野,为解决铌酸锂晶体的一些实际应用问题提供了良好契机.我们期待着四价掺杂铌酸锂晶体在今后的科研与应用中大放异彩.

REFERENCES

- [1] Broderick N. November 2002: Lithium niobate[J]. *Nature Materials Update*, 2002.
- [2] Askin A, Boyd G D, Dziedzic J M, et al. Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO₃ and LiTaO₃[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1966, 9(1):72.
- [3] YAO Jiang-Hong, LIU Zhi-Wei, XUE Liang-Ping, et al. Low-threshold and wide tunable optical parametrical oscillator based on periodically poled MgO: LiNbO₃ (PPMgLN) crystal[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (姚江宏,刘志伟,薛 (下转 187 页))

- 26(1):65—68.
- [3] Mark H, Workman J. Effect of repack on calibrations produced for near-infrared reflectance analysis [J]. *Anal. Chem.*, 1986, **58**:1454—1459.
- [4] Shenk J S, Westerhaus M O. *Analysis of Agricultural and Food Products by Near Infrared Reflectance Spectroscopy* [M]. Port Matilda, PA: NIRSystems, 1995.
- [5] Shenk J S, Westerhaus M O, In: Davies A M C, Williams P (Eds), *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves* [C], Chichester: NIR Publications, 2002.
- [6] Lee J, Verleysen M. *Nonlinear Projection with the Isotop Method*, In: Dorronsoro J R (Ed), *Artificial Neural Network, Lecture Notes in Computer Science* [M], Madrid: Springer-Verlag, 2002.
- [7] Miller C E. Sources of non-linearity in near-infrared methods[J]. *NIR News*, 1993, **4**(6):3—5.
- [8] Dardenne P, Sinnaeve G, Baeten V. Multivariate calibration and chemometrics for near infrared spectroscopy: Which method? [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2000, **8**(4):229—237.
- [9] Berzaghi P, Shenk J S, Westerhaus M O. LOCAL prediction with near infrared multi-product databases[J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2000, **8**(1):1—9.
- [10] Shenk J S, Westerhaus M O, Berzaghi P. Investigation of a LOCAL calibration procedure for near infrared instruments [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1997, **5**(4):223—232.
- [11] Pérez-Marín D, Garrido-Varo A, Guerrero J E. Implementation of LOCAL algorithm with near-infrared spectroscopy for compliance assurance in compound feedingstuffs [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2005, **59**(1):69—77.
- [12] Damberg R G, Cozzolino D, Cynkar W U, et al. The determination of red grape quality parameters using the LOCAL algorithm[J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2006, **14**(2):71—79.
- [13] ISI, *The Complete Software Solution Using a Single Screen for Routine Analysis, Robust Calibration, and Networking, Manual, FOSS NIRSystems/TECATOR* [M]. Infrasoft International, LLC, Sylver Spring MD, USA, 2000.
- [14] Barton II F E, Shenk J S, Westerhaus M O, et al. The development of near infrared wheat quality models by locally weighted regressions [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2000, **8**:201—208.
- [15] Burns D A, Ciurczak E W. *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2nd ed [M]. New York: Marcel Dekker, 2001, 431—433.
- [16] Jenkins B M, Baxter L L, Miles Jr T R, et al. Combustion properties of biomass [J]. *Fuel Process. Technol.*, 1998, **54**:17—46.
- [17] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels [J]. *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 2004, **30**:219—230.
- [18] Liao C, Wu C, Yan Y, et al. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China [J]. *Biomass Bioenerg.*, 2004, **27**:119—130.



(上接 183 页)

- 亮平,等.基于 PPM_gLN 晶体低阈值宽调谐红外光参量振荡研究. *红外与毫米波学报*, 2008, **27**(2):105.
- [4] Zhong G, Jin J, Wu Z. Measurements of optically induced refractive index damage of lithium niobate doped with different concentrations of MgO [C]. In Proc. 11th *International Quantum Electronics Conference*. New York, 1980:631.
- [5] Nikogosyan D N. *MgO:LiNbO₃, Magnesium-oxide-doped Lithium Niobate (MgLN)* [M]. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*. Springer, 2005:162.
- [6] Volk T R, Pryalkin V J, Rubinina M M. Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal [J]. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(18):996.
- [7] Yamamoto J K, Kitamura K, Iyi N, et al. Increased optical damage resistance in Sc₂O₃-doped LiNbO₃ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(18):2156.
- [8] Kong Y, Wen J, Wang H. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefractive-LiNbO₃; In [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(3):280.
- [9] Wen J, Wang L, Tang Y, et al. Enhanced resistance to photorefractive and photovoltaic effect in Li-rich LiNbO₃:Mg crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(4):260.
- [10] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S, et al. Stoichiometric Mg:LiNbO₃ as an effective material for nonlinear optics [J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(24):1892.
- [11] Chen S, Liu H, Kong Y, et al. The resistance against optical damage of near-stoichiometric LiNbO₃:Mg crystals prepared by vapor transport equilibration [J]. *Opt. Mat.*, 2007, **29**(7):885.
- [12] Kokanyan E P, Babajanyan V G, Demirkhanyan G G, et al. Periodically poled structures in doped lithium niobate crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(3):1544.
- [13] Kokanyan E P, Razzari L, Cristiani I, et al. Reduced photorefractive in hafnium-doped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(11):1880.
- [14] Li S, Liu S, Kong Y, et al. The optical damage resistance and absorption spectra of LiNbO₃:Hf crystals [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**(13):3527.
- [15] Kong Y, Liu S, Zhao Y, et al. Highly optical damage resistant crystal: Zirconium-oxide-doped lithium niobate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(8):081908.
- [16] Li S, Liu S, Kong Y, et al. Enhanced photorefractive properties of LiNbO₃:Fe crystals by HfO₂ co-doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(10):101126.
- [17] Kong Y, Wu S, Liu S, et al. Fast photorefractive response and high sensitivity of Zr and Fe codoped LiNbO₃ crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(25):251107.
- [18] Minzioni P, Cristiani I, Yu J, et al. Linear and nonlinear optical properties of Hafnium-doped lithium-niobate crystals [J]. *Opt. Expr.*, 2007, **15**(21):14171.
- [19] Zhang G, Xu J, Liu S, et al. Study of resistance against photorefractive light-induced scattering in LiNbO₃:Fe, Mg crystals [C]. *Proc. SPIE*, 1995, **2529**:14—17.
- [20] KONG Yong-Fa, LI Bing, CHEN Yun-Lin, et al. Study on the micro-mechanism of Mg-doped lithium niobate crystals against photorefractive [J]. *J. Infrared Millim. Waves (孔勇发,李兵,陈云琳,等.掺镁铌酸锂晶体抗光折变微观机理研究.红外与毫米波学报)*, 2003, **22**(1):40.