

LiNbO₃晶体的光折变研究

周亚栋 崔炎 刘国庆

(化学与环境工程学系)

【摘要】 首次观察到了532 nm强激光束在LiNbO₃, LiNbO₃:Li, LiNbO₃:Li·Zn, LiNbO₃:Mg 4种晶体中异常衍射花样. 测量了LiNbO₃晶体的透过曲线和吸收曲线. 另外, 当强激光束的波长为694 nm时异常衍射花样将消失. 根据上述实验提出了LiNbO₃光折变的机理.

【关键词】 铌酸锂晶体, 光折变, 异常衍射

【中图分类号】 O733

0 引言

LiNbO₃(简称LN)单晶属三方晶系, 点群为3m, 熔点为1250℃. LN单晶具有优良的压电性能, 电光性能和非线性光学性能, 是得到广泛应用的一种晶体. 在激光技术中, LN单晶可用来制作激光倍频器, 激光调制器, 激光Q开关, 激光参量振荡器和激光波导衬底等器件^[1]. 但是, LiNbO₃晶体存在明显的光折变效应, 故用纯LN不能获得强调谐的激光输出. 现普遍认为LiNbO₃晶体中存在能提供光激发电子的缺陷, 但这种缺陷是什么, 如何控制? 目前国内外均认为还没有搞清楚^[2], 一些文章中认为是生长LN晶体原料中的微量铁杂质造成的. 本文对纯LN等4种晶体进行了导常衍射实验, 同时提出纯LN晶体中光致折射率变化的机制.

1 实验结果

1.1 样品制备

用提拉法生长了同成份LN, 富锂LN(Li₂O/Nb₂O₅=1.02), 掺ZnO(2% mol)富Li₂O(Li₂O/Nb₂O₅=1.02)的铌酸锂晶体和掺MgO(4.5%mol)富Li₂O(Li₂O/Nb₂O₅=1.01)LN晶体共4种晶体. 都经过高温极化退火处理(1100℃, 9h空气气氛), 加工成10 mm×10 mm×10 mm立方体, Y面抛光, 得到均为无色透明晶体, 无生长条纹.

1.2 光折变效应

按图1所示光路图, 将上述4种晶体分别放入都得到了较强的异常衍射花样.

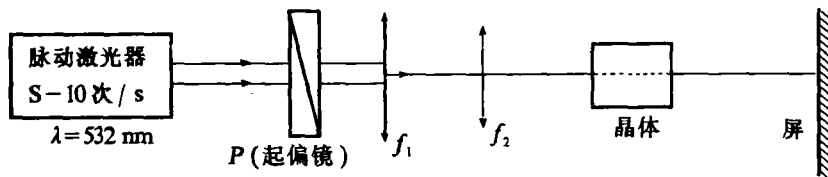


图1 光路图

激光束沿 Y 轴正入射于晶体, 其偏振方向为 X 方向, 这种衍射花样对入射光偏振状态、晶体方位、入射光波长有要求. 改变入射光偏振状态、改变晶体入射方向或超出允许的波长范围均会使这种衍射光斑消失. 异常衍射现象示意图如图 2 所示.

各晶体异常衍射光斑在屏上的投影见图 3、4、5 实验设备如图 6.

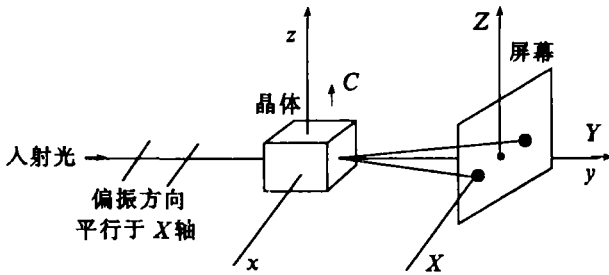


图 2 异常衍射现象示意图

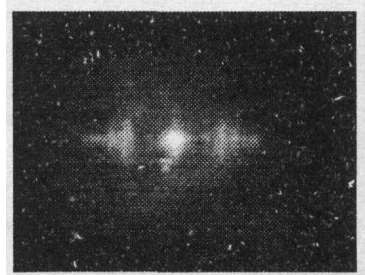


图 3 同成份 LN 晶体的光折变衍射光斑

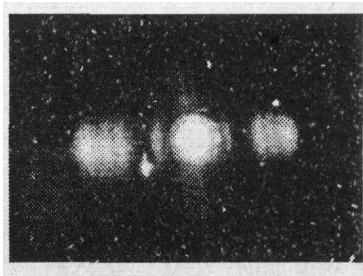


图 4 掺 ZnO 富 Li₂O LN 晶体的光折变衍射光斑

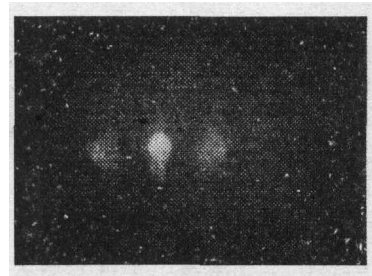


图 5 富 Li₂O LN 晶体的光折变衍射光斑

全部异常衍射效应实验情况与结果为, 晶体种类: ①同成份 LN 晶体, ②掺 ZnO 富 Li₂O LN 晶体; ③ 富 Li₂O LN 晶体, ④ 掺 MgO 富 Li₂O LN 晶体; 当衍射光斑刚出现时, 激光束的能量分别为① 1.85 mJ; ② 2.05 mJ; ③ 2.50 mJ, ④ 5.01 mJ; 实验温度为 25 ℃; 激光开始入射到刚出现异常衍射光斑的响应时间为 1s 左右; 激光为 523 nm; 入射激光束截面积为 2.5 mm² 的圆形. 当出现异常光斑的同时, 在激光束通过的区域均有明显的颜色变化, 120 ℃ 退火后颜色都消失, 抗光折变域值恢复如初.

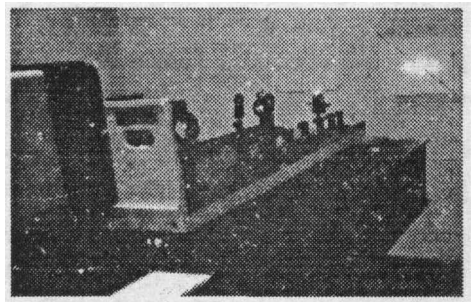


图 6 实验设备 (YG 501-C 主被动锁模激光器)

1.3 LiNbO₃晶体的紫外可见光谱

在偏振光状态下, 对上述同成份 LN、富锂 LN 和掺铈富锂 LN 晶体进行了紫外可见区域的吸收和透过光的测定, 发现这 3 种晶体在 376 < λ < 700 nm 的区域内吸收很小, 但在 314 nm ~ 230nm 的紫外区有很大的吸收率, 吸收曲如图 7, 其透过率几乎为 0, 透过曲线如图 8.

1.4 红宝石激光试验

改变入射激光束的波长, 用红宝石激光器所产生的 694.3 nm 的激光束作为入射光重复

异常衍射效应的实验. 在激光束能量达到 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ W/cm}^2$ 的光密度, 仍没有观察到如图 3. 图 5 中所示的异常衍射光斑. 这一实验验证证明 LN 晶体中的异常衍射对入射激光束波长有一定选择性.

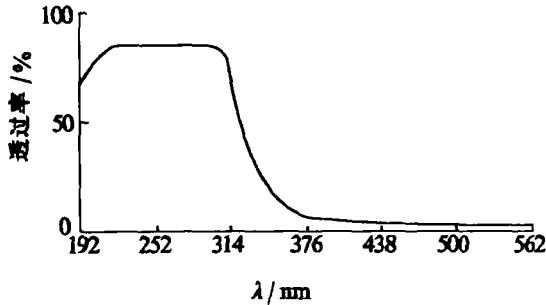


图 7 LiNbO₃ 晶体吸收曲线 (PE λ-17)

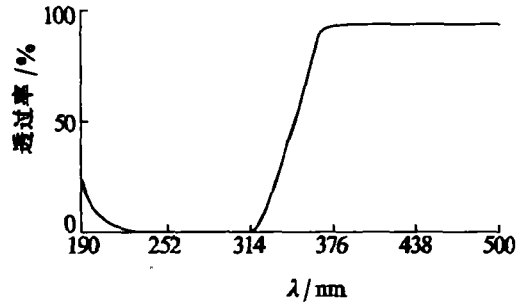
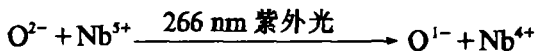


图 8 LiNbO₃ 晶体透过曲线 (所用仪器 PE λ-17)

2 讨论

异常衍射现象与光折变效应有密切联系, 至少照射区的折射率的改变是由于光折变现象产生的^[3], 而照射区折率的改变是异常衍射现象的必要条件. 从以上 4 种晶体异常衍射的域值看, 高掺镁富锂 LiNbO₃ 晶体比纯 LN 的抗光折变能力确实有较大的提高.

在产生异常衍射光斑的同时发现在晶体中激光光路上产生了明显的颜色变化. 激光停止入射后此颜色不消失, 120℃ 退火处理后颜色消失. 这可以用 Glass 光生伏特机制解释, 即颜色产生是由于光激发电子被光照区边缘的电子陷阱捕获造成的. 120℃ 退火后, 这种电子的非均匀分布消失, 颜色也随之消失. 光照区折射率变化导致异常衍射效应以及光路上产生的颜色变化都必定有相当数量的电子被激发出来并迁出光照区. 一个关键问题是, 对纯 LiNbO₃ 晶体来讲, 相当数量的电子是从哪里来的. 对于掺 Fe 铌酸锂晶体可以认为是由于 Fe 离子变价产生电子. 对于纯 LiNbO₃ 晶体, 用的是高纯原料. 晶体在 400 nm ~ 750 nm 的可见区内几乎没有吸收. 因此, 可以认为铁杂质含量极少, 不足以提供能产生以上现象的光激发电子的缺陷. 我们认为, 纯 LiNbO₃ 晶体在强激光作用下产生相当数量电子的机理如下: LiNbO₃ 晶体有较大的非线性光学系数, 其倍频效应较高. 在 532 nm 的强激光束照射下, 在激光光路上产生了许多 266 nm 的紫外光^[4]. 而紫外光将促使介质中产生中心离子与配位体之间的电子转移跃迁^[5], 将 O²⁻ 的一个电子激发到导带上去, 且 266 nm 正好处于 LiNbO₃ 晶体的强烈吸收带 (见图 7), 因此可认为, LiNbO₃ 晶体中强激光光路上产生的 266 nm 二次谐波使 LN 晶体发生了配位体 O²⁻ 与中心离子 Nb⁵⁺ 间的电荷转移跃迁而被强烈吸收. 可用下式表示.



LiNbO₃ 晶体中 O²⁻ 的一个电子被 266 nm 二次谐波的光子激发, 根据 Glass 的光生伏特机制^[6], 此电子在铁电体本身内电场的作用下迁移出光照区而被光照区边缘的陷阱捕获, 从而使光照区产生折射率变化, 导致异常衍射效应, 同时还出现颜色变化. 当用波长为 694 nm 的红宝石激光器所产生的强激光束照射 LN 晶体时, 未能产生同样衍射花样的现象. 因为 694 nm 的强激光束在 LN 晶体中产生的二次谐波的波长为 347 nm. 根据图 7、

图7、图8, 347nm的激光在LN晶体的强吸收带之外。LN晶体中氧离子上的电子并没有被374 nm激光光子大量激发。所以虽然实验条件与532 nm强激光束照射的相同, 甚至694 nm激光光密度比532nm激光光密度有些加强, 但仍未出现异常衍射光斑。

我们认为, 上述机理可以基本上解释了LN晶体在532 nm波长的强激光下, 在光照区产生折射率变化并导致异常衍射效应, 在694 nm波长的强度激光下不产生异常衍射效应的现象。

参 考 文 献

- 1 赵业权, 徐玉恒, 王福平等. 掺镁富锂LiNbO₃晶体的生长及其抗光折变效应、光衍射效应. 人工晶体学报. 1990, 19(3): 201
- 2 Pepper D M. 科学. 1991(2): 22
- 3 蒋毅坚, 寥理几, 陈为群. 激光束在LiNbO₃:Fe晶体中的异常衍射现象(I). 物理学报, 1990, 39(9): 1501
- 4 肖定全, 王民. 晶体物理. 成都: 四川大学出版社. 1989, 172
- 5 浙江大学, 武汉建材工业学院, 上海化工学院等. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社. 1980, 472 ~ 474
- 6 Glass A M. High-Voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃. Appl Phys Lett, 1974, (25): 233

On Photo-Induced Refractive Index Charge of LiNbO₃

Zhou Yadong Cui Yan Liu Guoqing

(Department of Chemistry and Environmental Engineering)

【Abstract】 The anomalous diffraction patterns of 532nm strong laser beam in LiNbO₃: Li; LiNbO₃: Li, Zn; LiNbO₃: Mg; LiNbO₃ single crystal are observed for the first time. The transmission curve and absorption curve of LiNbO₃ are measured. In addition, the anomalous diffraction patterns will not appear when the wave length of the strong laser beam is 694nm. For the above experiment we propose an analysis of the mechanism of photo-induced refractive index charge of LiNbO₃.

【Key words】 lithium niobate crystal, photo-induced refractive index charge, anomalous diffraction