

近化学计量组分掺铒铌酸锂晶体光学特性研究

耿 华¹⁾ 姚江宏²⁾ 李文润¹⁾ 张光寅²⁾ 阮永丰¹⁾

¹⁾ 天津大学应用物理系, 天津 300072)

²⁾ 南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071)

(2002 年 9 月 5 日收到 2002 年 10 月 20 日收到修改稿)

用气相运输平衡技术成功地制备出了近化学计量组分的 Er:LiNbO₃ 晶体,系统地研究了该晶体的吸收边移动、可见—红外透射谱、荧光光谱的物理特性.与同成分 Er:LiNbO₃ 晶体相比,近化学计量组分 Er:LiNbO₃ 晶体的吸收边出现了“蓝移”,OH⁻ 吸收带明显减弱,在可见—近红外波段呈现出更高的透过率,同时 Er³⁺ 离子的发光强度也明显提高.这些结果表明近化学组分的 Er:LiNbO₃ 材料用作激光器的增益介质将有助于进一步改善激光器的性能.

关键词:近化学组分掺铒铌酸锂晶体,OH⁻ 吸收带,透射谱,荧光光谱

PACC:8810,7840,7855

1. 引 言

Er:LiNbO₃ 晶体集 Er³⁺ 离子良好的发光性能与 LiNbO₃ 晶体的电光、声光及非线性光学性质于一身,一直受到人们广泛关注.近年来,由于集成光学发展的需要,人们开始系统研究 Er³⁺ 离子在 LiNbO₃ 晶体中的激光作用,以期获得光通信用的波长为 1.5 μ m 的波导激光器和放大器,并希望通过光折变光栅技术与周期极化畴反转技术将波导调制器及光开关等光学器件集成在同一块 LiNbO₃ 芯片上.但是目前人们对这些波导激光器的优化更多的是集中在器件制备工艺和谐振腔的构造设计上^[1-4],对增益介质材料本身性能的优化则考虑较少,而这在激光器的性能方面同样起着非常重要的作用.1996 年 Gill 等人从理论上预言,化学计量组分 Er:LiNbO₃ 晶体由于晶体中 [Li]/[Nb] 比的改变,晶体缺陷浓度将会降低 30% 以上,将在一定程度上影响 Er³⁺ 离子的分布^[5].随后,Diebold 等人从实验上发现,气相运输平衡处理能引起 Er:LiNbO₃ 晶体化学组分的变化及 Er³⁺ 离子占位的重新分布^[6].从激光器的应用角度来看,由于晶体缺陷数目的降低,将减弱相关能级间的荧光上转换现象,提高激光振荡效率,从而有利于提高激光器的性能.

我们也注意到有关近化学组分 LiNbO₃ 晶体优异光电性能的报道,由于晶体中本征缺陷的减少,与

同成分 LiNbO₃ 晶体相比,光折变灵敏度和光致折射率改变提高了近一个量级以上^[7];周期极化畴极化反转电压也降低了近一个量级^[8];且这种晶体具有更大的电光系数 γ_{22} ,无疑这更有利于制备高性能的 LiNbO₃ 晶体光子器件及激光器件.本文采用气相运输平衡技术(vapor transport equilibration, VTE)制备了近化学组分 Er:LiNbO₃ 晶体,对上述晶体的吸收边移动,OH⁻ 吸收带,可见—红外透射谱,荧光光谱等特性进行了系统的分析和讨论.

2. 实 验

实验所用 Er:LiNbO₃ 晶体和纯 LiNbO₃ 晶体都是由本实验室通过传统的提拉法生长的.将上述晶体加工成 1mm 厚薄片,经抛光处理后一分为二,切成两片,其中一片用于实验前后对比,另一片用于气相运输平衡处理.气相运输平衡技术过程可概述如下:首先将 Li₂CO₃ 和 Nb₂O₅ 粉料以一定的摩尔比混合,在 750℃ 恒温 10h,然后粉碎研磨,充分混合,再在 1050℃ 预烧 6h 以上,生成 LiNbO₃-Li₃NbO₄ 两相粉末.将待处理的同成分 Er:LiNbO₃ 晶片用 Pt 丝缠绕后(目的是防止晶片与粉末接触),放入预烧粉中,最后用 Pt 盖密封坩埚.在 1100℃ 处理 100h 左右,在这样高的温度下,两相粉末释放出 Li₂O 气体被 Er:LiNbO₃ 晶片吸收,用以提高晶体中的锂含量,使之趋近于理想化学组分,同样实验经多次重复.

Er:LiNbO₃ 晶体的吸收边、可见—红外透射谱及 OH⁻ 吸收谱的测量是在 Shimadzu 紫外—可见分光光谱仪和 Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪上完成的, 荧光光谱的测量是在 SPEX 1681 Spectrometer 光谱仪上完成的.

3. 结果与讨论

3.1. 吸收边的“蓝移”

LiNbO₃ 晶体的吸收边的位置同晶体中 [Li]/[Nb] 含量密切相关, 随着晶体中 [Li]/[Nb] 比越接近于化学计量组分, 吸收边向短波的移动越显著, 此即吸收边“蓝移”现象. 我们测量了气相平衡处理前后 Er:LiNbO₃ 晶体的吸收边, 如图 1 所示. 我们发现近化学组分 Er:LiNbO₃ (见图 1 中 VTE Er:LN) 的吸收边向短波方向有明显“蓝移”现象, 表明晶体中 [Li]/[Nb] 比已经有了很大提高. 因为目前我们还无法根据吸收边“蓝移”精确计算 Er:LiNbO₃ 晶体的 [Li]/[Nb] 含量, 为了更好说明我们处理过的 Er:LiNbO₃ 晶体 [Li]/[Nb] 比已接近化学计量组分, 我们用同厚度并在同等条件下气相输运平衡处理的纯 LiNbO₃ 晶体的吸收边移动作为参照. 从图 1 中可以看到, 同成分 LiNbO₃ 晶体的吸收边位置在 322nm 处 ($\alpha = 15\text{cm}^{-1}$), 而经气相平衡处理的近化学组分 LiNbO₃ 晶体吸收边向短波方向移动了 13nm, 位于 309nm 处 ($\alpha = 15\text{cm}^{-1}$), 纯 LiNbO₃ 晶体的 [Li]/[Nb] 比含量可由下式得出^[9]:

$$\lambda = 321.9 - 1.597X - 5.745X^2 \quad (\alpha = 15\text{cm}^{-1}), \quad (1)$$

其中 $X = [\text{Li}] - 48.38\text{mol}\%$ ($[\text{Li}]$ 表示锂离子在 LiNbO₃ 晶体中的浓度), 由此可算出这一晶体中的锂浓度 ($[\text{Li}]/[\text{Li} + \text{Nb}]$) 为 49.7mol%, 这远高于同成分 LiNbO₃ 晶体中的锂含量 ($[\text{Li}]/[\text{Li} + \text{Nb}] = 48.4\text{mol}\%$), 由此可推断出经相同工艺处理的 Er:LiNbO₃ 晶体中的 [Li]/[Nb] 比也趋近于化学计量组分.

3.2. OH⁻ 吸收带的变化

LiNbO₃ 晶体中的 OH⁻ 的伸缩振动对离子周围的环境变化敏感, 因此, OH⁻ 吸收谱可以作为一种探测晶体内部杂质缺陷的工具. 为此, 我们系统研究了气相输运平衡处理前后 Er:LiNbO₃ 晶体 OH⁻ 吸收

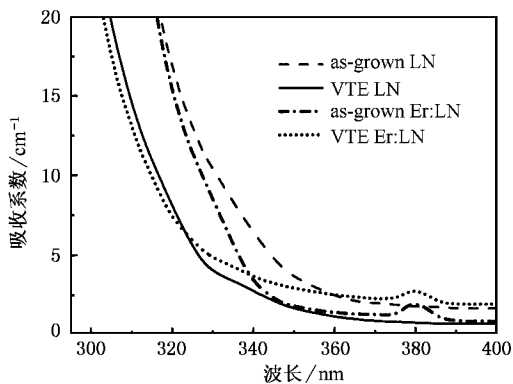


图 1 不同铌锂比铌酸锂晶体的光吸收谱

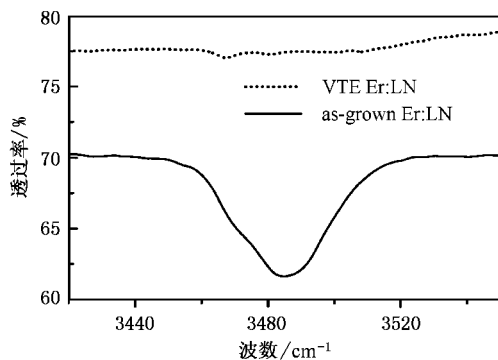


图 2 不同铌锂比掺铒铌酸锂晶体的 OH⁻ 红外吸收谱

带的位置及吸收峰半高宽变化, 实验结果见图 2. 从图中我们注意到 Er:LiNbO₃ 晶体在 3485.0cm⁻¹ 处有一吸收带, 此吸收带由三个吸收峰组成, 由二次曲线拟合, 三个吸收峰分别位于 3467.2cm⁻¹, 3481.5cm⁻¹ 和 3489.0 cm⁻¹ 处, 这与纯 LiNbO₃ 晶体的 OH⁻ 吸收峰的峰位及相对强度基本一致^[10], 表明低浓度掺杂并没有破坏 LiNbO₃ 晶体的晶格结构. 同时我们观测到近化学计量组分 Er:LiNbO₃ 晶体的 OH⁻ 吸收带明显减弱, 且高能部分的吸收逐渐减少, 这也与近化学计量组分 LiNbO₃ 晶体的 OH⁻ 吸收带的变化特点相一致. 但是我们也注意到 Er:LiNbO₃ 晶体的 OH⁻ 吸收带不同于纯 LiNbO₃ 晶体的特点, 同成分 Er:LiNbO₃ 晶体的 OH⁻ 吸收带半高宽为 34cm⁻¹, 与纯的 LiNbO₃ 晶体的 30 cm⁻¹ 相比要宽一些. 经气相输运平衡处理后, 从 OH⁻ 吸收谱图中只能观察到一位于 3466.5 cm⁻¹ 处较小的吸收峰和 3480.2cm⁻¹ 处更弱的吸收峰, 而原来位于 3489.0 cm⁻¹ 处的吸收峰已完全消失, 在图中已观察不到. 与处理前相比, 这两个吸收峰向长波方向有轻微的移动, 它们的半高宽也

显变窄趋势,分别为 4.6 cm^{-1} 和 3.4 cm^{-1} ,从图中也可看到两吸收峰已明显分离.同时,我们也注意到上述两吸收峰的相对吸收强度变化与纯 LiNbO_3 晶体不同,在气相输运平衡处理前,掺杂与未掺杂晶体的两吸收峰强度比都为 $I_{3467}/I_{3481} = 0.52$ 左右,但经同样条件下处理后,纯 LiNbO_3 晶体的两吸收峰强度比为 $I_{3467}/I_{3481} = 2.1$,而 $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ 晶体的两吸收峰强度比变为 $I_{3466.5}/I_{3480.2} = 2.6$,要比纯 LiNbO_3 晶体的大一些.

近化学计量组分 $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ 晶体与纯 LiNbO_3 晶体 OH^- 吸收带的区别显然与晶体中 Er^{3+} 离子的掺入有关.早期对近化学计量组分 LiNbO_3 晶体的 OH^- 吸收带研究表明^[10], OH^- 吸收峰位与晶体中质子所处位置的伸缩振动密切相关,位于 3466 cm^{-1} 处的吸收峰对应于质子直接取代 Li^+ 离子,而位于 3481 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于质子占据紧邻反铌位 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, 即锂占铌位)的 Li 空位上,不同的离子环境导致产生吸收峰的峰位不同.对于掺铒 LiNbO_3 晶体,位置选择光谱研究已证实^[5],掺入晶体中的 Er^{3+} 离子将占据 6 种不同的晶格位置,其对应光谱峰位是不同的,它们分别是 Er^{3+} 离子占据 Nb^{5+} 离子和反铌位的位置、 Li^+ 离子和锂空位 (V_{Li}^-) 位置、另外还有一小部分占据缺陷团簇的位置,通常 Er^{3+} 离子占据锂位置 (Er_{Li}) 的浓度要微大于 Er^{3+} 离子占据铌位置 (Er_{Nb}) 的浓度.在近化学计量组分处理过程中,一定数量的 Li^+ 离子进入晶体,引起 Li^+ 离子浓度增大和本征缺陷浓度的减少,这会引入质子的显著减少和 Er^{3+} 离子占位分布的改变,而 Er^{3+} 离子占位浓度的重新分布又会引入氧八面体 NbO_6 和 Li-O 三角形的变化,会使一些原来处于畸变的晶格结构得以恢复,离子堆积更为规则,从而改变质子所处的晶格环境, OH^- 吸收带向长波方向移动的变化就反映了这一点.晶格环境的变化, OH^- 杂质集合体浓度的减少,以及 Er^{3+} 离子占位的重新分布,无疑将引起 Er^{3+} 离子发光强度的变化,这一结果也在随后的荧光光谱实验中得到验证.

众所周知, $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ 晶体中的 OH^- 杂质集合体会造成 Er^{3+} 离子荧光强度的下降和荧光寿命的衰减,这是由于位于 Er^{3+} 离子的附近的 OH^- 离子,会俘获 Er^{3+} 离子激发态的能量,产生大量的高能声子.这种能量转移过程增加了无辐射跃迁的概率,同时降低处于激发态的 Er^{3+} 离子寿命,有效的恢复

Er^{3+} 离子荧光寿命措施是减少质子杂质浓度,并由此减少相应的声子密度.我们预期通过气相输运平衡处理,通过提高晶体中 Li^+ 离子浓度,减少 OH^- 杂质浓度,将有效地改善并提高 Er^{3+} 离子的荧光寿命,其相关的时间分辨荧光光谱的测量正在进行之中.

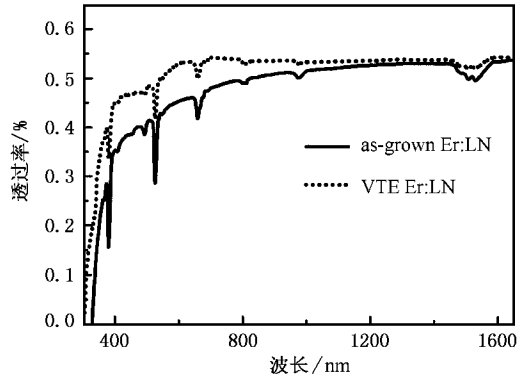


图3 不同铌锂比掺铒铌酸锂晶体的可见—近红外透射谱

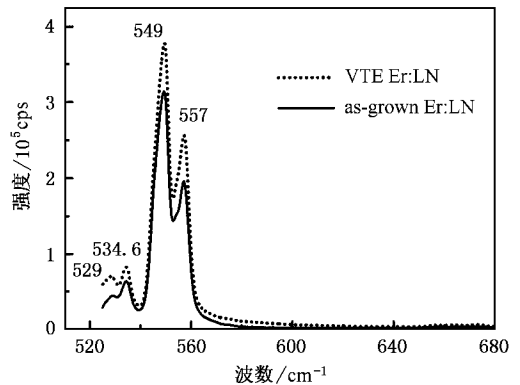


图4 不同铌锂比掺铒铌酸锂晶体的荧光谱

表1 同成分 $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ 晶体与近化学组分 $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ 晶体可见—近红外透射谱峰位与半高宽

跃迁能级	同成分 $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$		VTE $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$	
	峰位/nm	半高宽/nm	峰位/nm	半高宽/nm
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	378.5	7.2	378.8	7.0
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/4}$	490.0	12.7	488.7	
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	524.0	9.5	523.4	8.7
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	663.0	12.7	662.0	11.7
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	805.0		807.0	
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	970	22.0	971.5	
	1479.0		1475.5	
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1503.4		1502.6	
	1525.1		1527.5	

3.3. 可见—近红外透射谱的变化

我们比较了近化学计量组分与同成分 Er:LiNbO₃ 晶体的可见—近红外透射谱. 为了保证实验结果有一定的可比性, 两块晶体具有同样的厚度并经过相同条件的抛光处理, 实验结果见图 3. 从图中可明显看出近化学计量组分的 Er:LiNbO₃ 晶体的透过率大于同成分晶体, 人眼就可直接观察到近化学计量组分处理过的晶体变得更为透明, 同时处理后的晶体各吸收峰半高宽也都明显变窄(见表 1), 这主要是由于晶体的本征缺陷大幅度降低, 减弱了谱线的非均匀加宽. 同时各吸收峰的相对强度及面积变化也表明 Er³⁺ 离子在晶体中的占位浓度发生了改变, 即近化学计量组分 Er:LiNbO₃ 晶体中 Er³⁺ 离子的占位出现重新分布, 这与 OH⁻ 吸收谱测量所得结果是一致的.

3.4. 荧光光谱的变化

图 4 为 515nm 波长激发的 Er:LiNbO₃ 晶体的荧光光谱, 从图中可以看到 Er³⁺ 离子在近化学计量 Er:LiNbO₃ 晶体中的发光强度大于其在同成分晶体中的发光强度, 随着晶体中 [Li]/[Nb] 比提高, 不同的发射峰之间的相对强度也发生了变化. 在可见光范围内的荧光光谱发射峰分别位于 529 nm, 534 nm, 549 nm 和 557nm 处, 这些发射峰分别对应于 Er³⁺ 离子从 ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} 激发态到 ⁴I_{15/2} 基态的跃迁, 其强度由 I₅₂₉/I₅₃₄/I₅₄₉/I₅₅₇ = 1.00:0.64:0.20:0.14 变为处理后的 1.00:0.70:0.22:0.19.

为了理解荧光发射强度的增加, 我们采用 J-O 理论对图 3 所示的透射光谱进行了处理, 并由此计算了相关能级跃迁的自发辐射概率. 从 *i* 态—*j* 态的自发辐射概率可表示为^[11]

$$A_{ij} = \frac{64\pi^4 \nu^3 e^2}{3h(2J+1)c^2} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times (\Omega_2 U_2 + \Omega_4 U_4 + \Omega_6 U_6), \quad (2)$$

式中 ν 代表频率, e 为电子电量, h 为普朗克常数, c 为光速, n 为晶体的折射率, j 为跃迁初态的角动量量子数, U_2, U_4, U_6 为从 *i* 态到 *j* 态的约化矩阵元, 用最小二乘法拟合出唯象强度参数 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, 它们的变化反映了 Er³⁺ 离子附近晶格场的无序程度的变化. 同成分 Er:LiNbO₃ 晶体唯象强度参数 Ω_2, Ω_4 及 Ω_6 分别为 $5.11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, 1.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, 1.20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; 而近化学计量 Er:LiNbO₃ 晶体的唯

象强度参数 Ω_2, Ω_4 及 Ω_6 为 $8.34 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, 2.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, 1.59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 此种理论计算已成为常规工作, 并有许多文献作过报道, 本文在此不详述相关计算过程, 只给出计算结果. 由 (2) 式可知, 唯象强度参数 $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ 的增大必然会引起自发辐射概率增大, 这就从理论上证明 Er³⁺ 离子在近化学组分 Er:LiNbO₃ 晶体中的发光强度要大于其在同成分晶体中的发光强度, 这与我们的实验结果相一致.

根据 LiNbO₃ 晶体的 Li 空位缺陷模型^[12], 我们知道在同成分晶体中存在着大约 4 mol% Li 空位和 1 mol% 的反位铌. 在 Er³⁺ 离子的发光过程中, 这些缺陷起到了“淬灭”中心的作用. 气相输运平衡处理后, 通过 Li⁺ 离子的扩散, 不仅能把反位铌赶至正常的铌位, 大大减少 Li 空位, 降低了晶体本征缺陷浓度, 减少甚至消灭“淬灭”中心; 同时, 晶体中 [Li]/[Nb] 比接近化学计量组分, 在促使 Er³⁺ 离子占位得到重新分布的同时, 也能大大地改善 Er³⁺ 离子所处的晶格环境, 晶体结构更加规则和完美. 这不仅造成不同发射峰之间相对强度的变化, 而且完美的晶体结构更有利于 Er³⁺ 离子获得较多的激发能量, 提高了其荧光发光强度.

4. 结 论

我们成功地用气相输运平衡技术制备了近化学计量组分 Er:LiNbO₃ 晶体, 从吸收边“蓝移”现象确定该晶体的 [Li]/[Nb] 比含量比同成分晶体有了很大提高.

近化学计量组分 Er:LiNbO₃ 的 OH⁻ 吸收带的显著减弱, 表明在近化学计量组分 Er:LiNbO₃ 晶体中质子含量大幅度地减少, 这在一定程度上会提高 Er³⁺ 离子的荧光寿命和荧光强度.

近化学组分 Er:LiNbO₃ 晶体的可见—红外透射谱研究表明, 该晶体的透过率变大(吸收减弱), 谱线半高宽变窄, 这些特征进一步证实我们得到的 Er:LiNbO₃ 晶体已接近于化学计量组分.

荧光光谱研究表明: 与同成分 Er:LiNbO₃ 晶体相比, 近化学计量组分晶体的发射峰之间相对强度都发生了明显变化, 反映了经气相输运平衡处理后, 晶体中 Er³⁺ 离子的占位出现了重新分布; 同时由于 Li⁺ 离子扩散进入, 使 Er:LiNbO₃ 晶体的晶格结构更趋完美, 也引起 Er³⁺ 离子所处晶格环境的变化, 促使 Er³⁺ 离子的荧光发射强度明显增强.

- [1] Brinkmann R *et al* 1991 *Electron. Lett.* **27** 415
- [2] Huang C H *et al* 1994 *J. Lightwave Technol.* **12** 803
- [3] Schreiber G *et al* 1999 *Novel Lasers and Devices-Basic Aspects* (Optical Society of Washington, DC, America) p147
- [4] Dinand M and Sohler W 1994 *IEEE J. Quantum. Electron.* **30** 1267
- [5] Gill D M, McCaughan L and Wright J C 1996 *Phys. Rev. B* **53** 2334
- [6] Dierolf V and Koerd M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8043
- [7] JerMann F, Simon M and Kräzig E 1995 *J. Opt. Soc. Am. B* **12** 2066
- [8] Yao Jianghong *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 192 (in Chinese) 姚江宏等 2002 物理学报 **51** 192]
- [9] Wohlecke M, Corradi G and Betzler K 1996 *Appl. Phys. B* **63** 323
- [10] Enberg M, Souza R E *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **67** 359
- [11] Weber M J 1966 *Phys. Rev.* **157** 262
- [12] Iyi N, Kitamura K *et al* 1992 *J. Solid State Chem.* **101** 340

Study on optical properties of Er³⁺ -doped near-stoichiometric LiNbO₃ crystals

Geng Hua¹⁾ Yao Jiang-Hong²⁾ Li Wen-Run¹⁾ Zhang Guang-Yin²⁾ Ruan Yong-Feng¹⁾

¹⁾(Department of Applied Physics, College of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

²⁾(Photonics Research Centre, College of Physics Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 5 September 2002 ; revised manuscript received 20 October 2002)

Abstract

Near-stoichiometric Er:LiNbO₃ has many properties superior to the congruent one and has aroused extensive interest. It was obtained by the technique of vapor transport equilibration (VTE), its optical properties, including OH⁻ absorption spectra, transmission spectra, emission spectra and the position of absorption edge were studied. The higher transmittance, the narrower of the peak width, the “ blueshift ” of the optical absorption edge, as well as the significant reduction of the OH⁻ absorption band are indicative of the VTE treatment having brought the crystal closer to the stoichiometric composition. We also observed the increase of Er³⁺ luminescent intensity, and predicted that the VTE treatment must lead to the increase of fluorescence lifetime. The possible modification of materials in amplifier, self-frequency doubling laser and waveguide laser etc were expected.

Keywords : near-stoichiometric Er:LiNbO₃, fluorescence spectrum, OH⁻ absorption bands, transmission spectra

PACC : 8810, 7840, 7855