

铁电晶体铌酸钾锂的倍频性能研究

万尤宝 李 静 褚君浩 柏龄仙

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083)

于天燕 余丙琨

(上海大学物理系, 上海, 201800)

摘要 用 cw-Ti:sapphire 激光对不同组成的熔体中生长得到的铌酸钾锂晶体进行了倍频性能研究. 实验结果表明, 只有当晶体中 Li 离子含量达到一定值时, 铌酸钾锂晶体才具有非线性光学效应; 晶体中 Li 离子含量越高, 倍频性能越好. Li₂O 浓度为 26mol% 的熔体中生长得到的铌酸钾锂晶体的倍频实验的结果表明, 该晶体能对 820~960nm 的近红外 cw-Ti:sapphire 激光倍频实现蓝绿光输出, 具有较好的倍频性能.

关键词 铌酸钾锂, 倍频, 相位匹配.

THE STUDY OF FREQUENCY-DOUBLING PROPERTIES OF FERROELECTRIC POTASSIUM LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

WAN You-Bao LI Jing CHU Jun-Hao BO Ling-Xian
(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical
Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)
YU Tian-Yan YU Bing-Kun
(Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract The frequency-doubling properties of potassium lithium niobate crystals grown from melts with different content of Li₂O were studied by using quasi cw-Ti:sapphire laser. The results showed that potassium lithium niobate crystal does not have nonlinear optical performance unless the Li content in the crystal reached a certain amount. The higher the content of Li in the crystal, the better the frequency-doubling performance. The results of frequency-doubling experiment of the potassium lithium niobate crystal grown from the melt with Li₂O 26mol% showed that the crystal can double the cw-Ti:sapphire laser with the wavelength of 820~960nm so as to obtain the output of blue-green beam. The crystal showed good second harmonic generation properties.

Key words potassium lithium niobate, frequency-doubling, phase-matching.

引言

铁电晶体铌酸钾锂 ($K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$, $0 < x < 0.5$; KLN) 是一种能够直接倍频半导体近红外激光获得蓝绿光输出的非线性光学晶体, 可用于组成固态蓝绿光激光器^[1], 它与目前具有相同性能的铌酸钾 (KN) 晶体相比, 除了均具有非线性系数高、在室温下可实现非临界相位匹配等性质外, KLN 晶体的铁电畴稳定, 不会发生象 KN 晶体那样的在温度超过 40℃ 或受机械振动后铁电单畴变为多畴的现象, 光损耗小, 理论倍频效率优于 KN 晶体^[2], 因此更具

有实用价值, 是一种性能优良的非线性光学晶体.

虽然 KLN 晶体具有上述优良的非线性光学性质, 但是由于晶体结构复杂等原因, 在生长后的降温过程中容易发生严重开裂, 很难获得具有光学质量的晶体. 同时, KLN 晶体是一种固溶体晶体, 用常规方法生长时, 晶体中组份离子在晶体中的分布会有波动, 引起晶体的折射率等光学性质发生变化, 从而影响晶体的倍频性能. 我们在自行设计的电阻加热炉中用提拉法生长得到具有光学质量的晶体^[3], 利用精确测量晶体不同部位的晶格常数的方法测量了晶体中组份离子浓度沿生长方向的变化^[4]. 结果表明, 利用

我们生长技术得到 KLN 晶体中组份离子分布均匀,不会对晶体的倍频性能发生明显影响.这一结论与晶体的干涉条纹测量的结果一致^[5].本文报道了利用近红外 cw-Ti:sapphire 激光研究我们用电阻加热法生长得到的 KLN 晶体的倍频性能的结果.

1 实验

1.1 样品的制备

我们利用电阻加热提拉法分别由组成为(1) K_2O 30mol%, Li_2O 20mol%, Nb_2O_5 50mol%; (2) K_2O 30mol%, Li_2O 23mol%, Nb_2O_5 47mol%; (3) K_2O 30mol%, Li_2O 26mol%, Nb_2O_5 44mol% 的熔体中生长得到 KLN 晶体.将组成为(3)的熔体中生长得到的 KLN 晶体,切割成 $a \times b \times c = 7.1 \text{ mm} \times 4.7 \text{ mm} \times 3.7 \text{ mm}$ 的样品,在平行度小于 $15''$ 、光洁度大于 II 级、平面度 $N < 1/4$ 、 $\Delta N < 1/8$ 的条件下机械抛光后,在 150°C 、 $400\text{V}/\text{mm}$ 的直流电场下极化.极化后的样品在正交偏光显微镜下观察,没有发现宏观缺陷,也没有观察到生长条纹.表明该晶体完整性好.这个结果与该样品的干涉条纹相一致^[5].

1.2 倍频实验

倍频实验所用的光源为 cw-Ti:sapphire 近红外激光.该激光器的泵浦光源是声光调 Q 的 Nd:YAG 激光,经过 BBO 晶体倍频产生 532nm 的绿

光.以这种光源泵浦 Ti:sapphire 晶体产生近红外准连续激光,激光的调谐范围为 $610 \sim 1100\text{nm}$.聚集透镜的焦距为 80mm.利用该激光器产生的 $\text{TEM}_{0,0}$ 模式的 Gauss 光束,在室温下分别对上述三种熔体中生长出的 KLN 晶体进行了腔外倍频实验.

2 结果和讨论

KLN 晶体的非线性光学性质如表 1 所示,作为比较,表 1 中同时列出了一些常见的倍频材料的非线性光学性质.我们利用 Li_2O 含量为 30mol% 的熔体中生长得到的表面光洁的 KLN 晶体对 cw-Ti:sapphire 激光倍频,没有观察到倍频效应.用 Li_2O 含量为 23mol% 的熔体中生长得到的表面光洁的 KLN 晶体对 cw-Ti:sapphire 激光倍频,观察到倍频效应,但是输出的倍频光较弱,没有测量出输出功率;利用 Li_2O 含量为 26mol% 的熔体中生长出的表面光洁的 KLN 晶体对 cw-Ti:sapphire 激光倍频,观察到良好的倍频效应,将该晶体按照上述方法加工极化后,在入射功率为 200mW、入射波长为 820nm 时测量了晶体的倍频情况.用 Lecroy 9632 型示波器记录了入射的脉冲波形如图 1(a)所示.二次谐波经 WDF 反射式单色仪测定,其波长为 410nm.脉冲波形如图 1(b)所示.由图 1 可知,基波的半高宽为 28.85ns,二次谐波的半高宽为 24.41ns,为一基横模光波.

表 1 室温下一些常见倍频晶体的非线性光学性质

Table 1 Nonlinear optical properties of some frequency-doubling materials at room temperature

晶体	$d_{eff}(\text{pm}/\text{V})$	$n[\lambda(\text{nm})]$	透光波段 λ (μm)	光损失系数 α ($\%/\text{cm}$)	性能指数	
					d^2/n^3	$d^2/(n^3\alpha^2)$
KLN	$d_{31} = 14 \pm 2$	2.230(820)	0.35-5.0	0.4 ± 0.1	17.7	110.63
KNbO_3	$d_{32} = -20$	2.277(860)	0.36-4.0	1.5	33.9	15.07
LiNbO_3	$d_{31} = 6.5$	2.230(1064)	0.40-5.0	$0.11-0.42$	3.81	21.60
KTP	$d_{31} = 6.5$	1.830(1064)	0.35-5.0	$0.3-0.8$	6.9	10.87
KDP	$d_{36} = 0.44$	1.439(1064)	0.31-1.5		0.007	

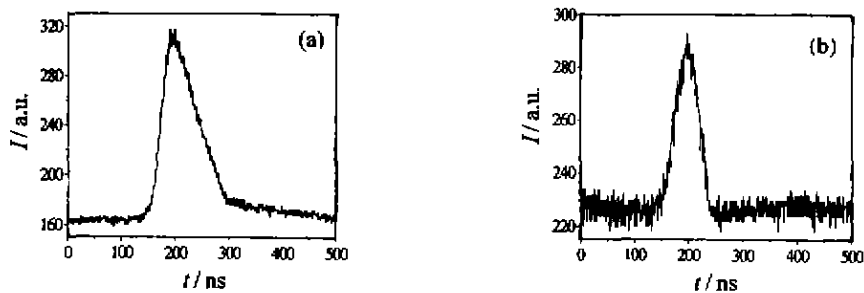


图 1 脉冲波形

(a) 820nm 入射波 (b) 410nm 二次谐波

Fig. 1 The pulse shapes

(a) the incident wave at 820nm (b) the SHG wave at 410nm

表2 室温下KLN晶体在890~960nm波段的倍频结果

Table 2 The frequency-doubling results of KLN crystal in wavelength range of 890~960nm at room temperature

λ/nm	P_{ω}/mW	$P_{2\omega}/\text{mW}$	$\eta(\%)$
952	146	0.75	0.513
934	226	1.21	0.535
924	169	1.73	0.643
915	249	1.48	0.594
906	225	1.02	0.453
897	222	.03	0.463
890	144	0.58	0.402

在仪器处于最佳输出的状态下,在890~960nm波段对第三种晶体进行了倍频性能测试结果如表2所示。

图2是在相同条件下,对不同入射功率的cw-Ti:sapphire激光的倍频时获得的倍频输出功率 $P_{2\omega}$ 与基波入射功率 P_{ω} 的关系曲线。由图2可以看出,KLN晶体的倍频输出功率随入射基波功率的增大而增大,二者呈抛物线关系。

Y. T. Song等^[5]利用Li₂O 24.5mol%的熔体中生长出的KLN晶体,在室温下对入射功率为278mW的cw-Ti:sapphire近红外激光倍频获得蓝光输出的倍频输出功率为0.04mW,倍频效率为0.014%。K. Imai等^[6]用 μ -PD法生长的KLN纤维晶体对112mW的cw-Ti:sapphire激光倍频获得0.049mW的蓝光输出,倍频效率为0.043%。表2列出的倍频效率比上述两个结果高出一个数量级。上述结果表明,只有Li离子浓度达到一定数值的KLN晶体才具有倍频效率,KLN晶体中Li含量越高,倍频性能越好。

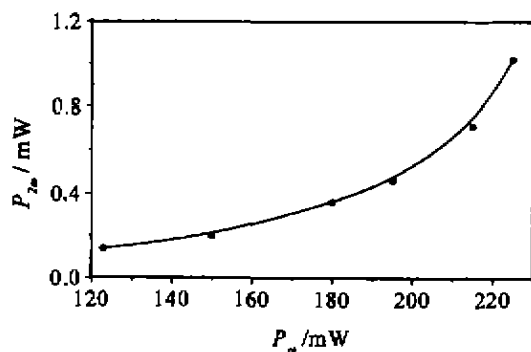


图2 906nm时KLN晶体倍频输出功率与入射波功率的关系曲线

Fig. 2 The curve relation between frequency-doubling output power and incident wave power of KLN crystal at 906nm.

铁电相的KLN晶体是 P_{4bm} 空间群、负单轴光学晶体($n_e < n_o$)。采用II类e-0 \rightarrow e相位匹配时的有效非线性光学系数 $d_{eff} = 0$,故只能采用I类o-o \rightarrow e相位匹配方式。在这种相位匹配方式下考虑Kleinmain对称时,有效非线性光学系数:

$$d_{eff} = d_{31} \sin \theta, \quad (1)$$

因此晶体的倍频行为只与非线性张量 d_{31} 和相位匹配角 θ 有关,与方位角 φ 无关。

在小信号近似下,对基横模Gauss光束实行角度匹配,考虑晶体的光损耗时,倍频输出功率 $P_{2\omega}$ 与基波功率 P_{ω} 的关系为:

$$P_{2\omega} = \frac{8\pi^2 L^2 d_{eff}^2}{n_1^2 n_2^2 \lambda^2 \epsilon_0 c A} P_{\omega}^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) e^{-\alpha L}, \quad (2)$$

由式(2)可知, $P_{2\omega}$ 与 P_{ω} 为平方关系,这与实验结果相符合。

由式(2)可知,KLN晶体的倍频输出功率与入射波长和功率、晶体的光损耗系数 α 和有效非线性光学系数 d_{eff} 有关。KLN晶体的光损耗系数 α 与晶体的质量有关,晶体的缺陷是晶体的光损耗的来源之一。KLN晶体中c格位因空间效应而不能被Li离子完全填充^[1],c格位的结构缺陷是晶体的缺陷的主要来源之一。因此提高晶体中Li离子含量以提高晶体中c格位的填充率,可以减少晶体的光损耗。式(1)表明,相位匹配时KLN晶体的 d_{eff} 主要与晶体的非线性张量 d_{31} 有关,KLN晶体的 d_{31} 随晶体中Li含量的增加而增大^[8]。因此,提高KLN晶体中Li含量,可以提高晶体的倍频性能。

KLN晶体中Li离子含量对晶体倍频性能的影响与晶体的能带结构有关,其中影响最大的是能量最高的价带和能量最低的导带。W. D. Cheng等^[9]用INDO/SCI法分析了不同Li离子含量的KLN晶体的价带导带的能级结构,结果表明,晶体的能量最高的价带由O离子的2p轨道和Nb离子的4d轨道组成,为d-p混杂轨道族;导带中能量最低的轨道族由位于 A_1 格位的K离子和Li离子的价轨道及Nb离子的5s和5p轨道组成。因此,Li离子的影响主要表现为对能级最低的导带的微扰。晶体中Li离子含量越高,价带和导带的能级间隔越小,越有利于电子由基态向激发的跃迁,可提高基态的非线性光学性能。因此,提高KLN晶体的Li离子含量,可以提高晶体的倍频性能。但是,Li离子含量的提高会增加晶体的结构应力,使晶体在生长后的降温过程中易于开裂。实验结果表明^[3],用提拉法生长KLN晶体时,熔体

中 Li_2O 含量越高,晶体越容易开裂,当熔体中 Li_2O 含量超过 26mol% 时,已经不能获得完整的单晶.因此,改进晶体生长技术,提高晶体中 Li 离子含量,是作为倍频应用的 KLN 晶体的研究方向.

3 结论

用不同组成的熔体中生长得到的 KLN 晶体对 cw-Ti:sapphire 激光倍频的结果表明,只有当晶体中 Li 离子含量达到一定值时,晶体才具有非线性光学效应,晶体中 Li 离子含量越高,倍频性能越好.这与晶体中占据 A_1 格位的 Li 离子浓度对晶体的能量最低的导带的影响有关, Li 离子浓度越大,价带和导带之间的能级间隔越小,越有利于价电子向导带的跃迁,从而提高晶体的非线性性能.用 cw-Ti:sapphire 激光对 Li_2O 浓度为 26mol% 的熔体中生长得到的 KLN 晶体进行了倍频研究,结果表明该晶体可以对 820~960nm 的近红外 cw-Ti:sapphire 激光倍频实现蓝绿光输出,获得良好的倍频结果.说明我们的生长技术可以生长出质量优良的 KLN 晶体.

致谢:本实验所用的晶体样品在中国科学院上海光机所晶体材料中心生长,得到潘守夔教授、徐军教授等的指导和帮助,在此致以谢意!

REFERENCES

- [1] WAN You-Bao, PAN Shou-Kui, XU Jun, *et al.* The growth and properties of nonlinear optical potassium lithium niobate crystal, *J. Synth. Cryst.* (万尤宝,潘守夔,徐军,等.非线性光学晶体铌酸钾锂的生长和性质, *人工晶体学报*), 1998, 27(1): 34-38
- [2] Reid J J E. Resonantly enhanced, frequency-doubling of an 820nm GaAlAs diode laser in a potassium lithium niobate crystal, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62(1): 19-21
- [3] WAN You-Bao, ZHANG Yue-Ping, ZHU Bao-Qing, *et al.* The growth of ferroelectric potassium lithium niobate crystal, *J. Synth. Cryst.* (万尤宝,张约品,朱宝铃,等.铁电铌酸钾锂晶体的生长, *人工晶体学报*), 1999, 28(2): 149-154
- [4] WAN You-Bao, XU Ke, XU Jun, *et al.* The distribution of composition ions in nonlinear optic potassium lithium niobate, *Chin. J. Laser* (万尤宝,徐科,徐军,等.非线性光学铌酸钾锂晶体中组份离子的分布, *中国激光*), 1999, A26(9): 837-840
- [5] WAN You-Bao, XU Jun, Pan Shou-Kui, *et al.* The spectrum properties and second harmonic generation of potassium lithium niobate crystal, *Acta. Opt. Sinica* (万尤宝,徐军,潘守夔,等.铌酸钾锂晶体的光谱性质和二次谐波发生, *光学学报*), 1999, 19(6): 863-864
- [6] Song Y T, Zhao D F, Liu H B, *et al.* Growth and characterization of $\text{K}_3\text{Li}_{2-1}\text{Nb}_{5-2}$ single crystals obtained by the edge-defined filmed growth technique, *J. Cryst. Growth.*, 1998, 194: 379-383
- [7] Imai K, Imaeda M, Uda S, *et al.* Homogeneity and SHG properties of $\text{K}_3\text{Li}_{2-1}\text{Nb}_{5+2}$ single crystals grown by micro-pulling technique, *J. Cryst. Growth.*, 1997, 177: 79-87
- [8] Owerkerk M. Potassium lithium niobate crystal, *Eur Pat Appl. EP 409,339(Cl. C30B9/00)*, 23 Jan. 1991.
- [9] Cheng W D, Chen T T, Huang J S, *et al.* Theoretical studies of the electric structures and linear, nonlinear optics of $\text{K}_3\text{Li}_{2-1}\text{Nb}_{5+2}$ with $x=0$ and $x=1$, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 261: 66-74