

摘要 .....	(i)
Abstract .....	(iii)
第一章 绪论 .....	(1)
§ 1.1 短波长激光光源的进展 .....	(1)
§ 1.2 准位相匹配技术及光学超晶格晶体 .....	(4)
§ 1.3 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 晶体 .....	(7)
参考文献 .....	(11)
第二章 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 晶体的生长及其铁电畴分布形态 .....	(13)
§ 2.1 不同调制周期光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 晶体的生长 .....	(13)
§ 2.2 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 晶体的铁电畴分布特点及其成因 .....	(17)
§ 2.3 退火对光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 周期性畴结构的影响 .....	(24)
§ 2.4 小结 .....	(28)
参考文献 .....	(29)
第三章 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 绿、蓝、紫光倍频器件的研制 .....	(30)
§ 3.1 引言 .....	(30)
§ 3.2 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 晶体中的皮秒绿、蓝、紫光发生 .....	(30)
§ 3.3 对半导体激光器的直接倍频及小型蓝光激光器的研制 .....	(35)
§ 3.4 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 中的飞秒倍频蓝、紫光发生 .....	(40)
§ 3.5 小结 .....	(46)
参考文献 .....	(47)
第四章 自倍频光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 及其激光、非线性光学性质 .....	(48)
§ 4.1 引言 .....	(48)

§ 4.2	光学超晶格 Nd:MgO:LiNbO <sub>3</sub> 晶体的生长.....	(49)
§ 4.3	光学超晶格 Nd:MgO:LiNbO <sub>3</sub> 的激光及非线性光学性质.....	(51)
§ 4.4	光学超晶格 Er:LiNbO <sub>3</sub> 的生长.....	(56)
§ 4.5	小结.....	(57)
	参考文献.....	(59)
第五章	结论.....	(60)
致谢	.....	(62)
攻读博士学位期间所获成果	.....	(63)

## 摘要

准位相匹配技术利用材料微结构的调制来获得高效的二次谐波输出，从而从根本上消除了传统位相匹配技术对材料选择和匹配方式的限制，可以对原先无法位相匹配的材料或无法匹配的方向在室温下实现倍频输出，且可以覆盖材料的整个透光波段。其技术关键在于制备出非线性光学系数周期性变号的光学超晶格材料。目前，准位相匹配技术已经引起了人们的广泛重视，新的光学超晶格材料和新颖的制备技术不断涌现。其中，光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体是研究较多也是最为优秀的材料之一。我们采用的制备方法是传统的提拉法。比起其他制备方法，如激光加热基座法或目前十分热门的外电场法，提拉法生长的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体具有实用化的样品尺寸，晶体调制周期易于控制，最小周期达  $3\mu\text{m}$  以下，有较大的匹配波长和入射角度的容忍性，便于对半导体激光器的直接倍频，从而在短波长小型激光器的研制中具有突出的优势。为此，本论文全面系统地研究了不同掺杂的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的生长工艺、成畴机制及其重要的激光及非线性光学性质，并设计出相应倍频器原型，获得了一批有价值的结果。

首先，我们成功生长了一系列具有不同调制周期（ $2.8\mu\text{m}$ - $20.0\mu\text{m}$ ）的优质（周期波动小于 5%）光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体；仔细研究其铁电畴形态分布特点并提出了一个高温下的“双极漂移模型”予以解释；对一块光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  样品的热退火实验验证了我们的模型。

其次，我们采用了对不同的基波光源对系列光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体进行了倍频测试并设计出相应的倍频器件原型，获得了从绿光到紫光的全波段倍频输出。其中对皮秒脉冲光参量振荡器的倍频得到了 385nm 到 490nm 的蓝、绿、紫光，最高效率达到 24%。在室温下实现了对 810nm  $\text{GaAlAs}$  半导体激光器和 978nm  $\text{InGaAs}$  半导体激光器的直接倍频，设计出了相应的小型全固化蓝光倍频器。在 250mW 和 120mW 的基波红外光输入情况下，分别得到了 0.35mW 405nm 和 1.0mW 489nm 的稳定蓝光输出。这些都是本领域目前见诸报导的最好水平。另


## 摘要

---

外,我们还首次进行了对光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的飞秒脉冲倍频测试,显示了该材料在短波长超短脉冲发生方面的独特优势。

此外,我们还成功生长了两种新型的多功能激光材料:光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  和  $\text{Er:LiNbO}_3$ ,首次仔细测量了光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的有关激光和非线性光学性质,证明了其在室温下利用  $\text{LiNbO}_3$  的最大非线性系数对高增益  $\pi$  偏振实现自倍频输出的可能性。

有关晶体生长工艺的进一步改进、倍频效率的进一步提高以及自倍频蓝绿光激光器的研制等工作正在进行中。



---

## Abstract

Quasi-phase matching (QPM) scheme can significantly extend the utility of a single material because it does not rely on birefringence and can therefore operate noncritically over the material's entire transparency range at room temperature using the maximum nonlinear optical coefficient. The key work in implementing this scheme lies in creating the optical superlattice (OSL) material, *i.e.*, a medium with the requisite sign reversals of nonlinear coefficient at every coherence length. Up to date, the QPM scheme has attracted more and more attention in the field of frequency conversion, and many new OSL crystals have been developed and good experimental results been reported. Among them, the optical superlattice (OSL)  $\text{LiNbO}_3$  which is the subject of this dissertation is the most outstanding one. The growth technique which we used is the conventional Czochralski method. Comparing with other fabricating techniques, for example, the laser-heated pedestal growth method or some field-induced methods, the Czochralski method has such advantages as follows:

1. The modulation period can be easily controlled by the growing parameters. The minimum modulation period which we can achieved is less than  $3.0\mu\text{m}$ , thus the 1st-order QPM over the whole transparency range ( $0.35\mu\text{m}$ - $5.5\mu\text{m}$ ) of  $\text{LiNbO}_3$  is possible.
2. Although the severe period fluctuation is harmful for increasing the frequency conversion efficiency, the suitable slight period fluctuation can modulate the crystal's QPM wavelength and angle tolerance, thus the acceptance bandwidth is tunable. This is very beneficial for directly frequency doubling of the diode laser.
3. The sample has the dimension of several millimeters, which is greatly larger than the samples fabricated by other techniques. The broad light transmitting area makes the angle tuning very easily.

The above factors make the OSL  $\text{LiNbO}_3$  grown by the Czochralski method have many advantages in constructing the compact short-wavelength laser devices. In this dissertation, we systematically studied the fabricating technology, formation

mechanism, and various optical properties of OSL LiNbO<sub>3</sub> with different dopings.

Firstly, the growth of OSL LiNbO<sub>3</sub> crystals through Czochralski method with the modulation period from 2.8μm to 20.0μm and the period fluctuation below 5% were reported. The ferroelectric domain morphology of the as-grown crystals was recorded in detail. A simple model based on the ions-drifting and diffusing at high temperature was proposed to elucidate the origin of the different domain morphology and an annealing experiment was made to examine the model.

Secondly, QPM second harmonic generation (SHG) using different fundamental light sources was demonstrated, and green, blue, and violet lights were obtained. By frequency doubling of a picosecond optical parametric oscillator (OPO), efficient second harmonic lights from 385nm to 490nm were generated, the maximum conversion efficiency was up to 24%. Directly frequency doubling of an 810nm GaAlAs diode laser and a 978nm InGaAs diode laser have also been performed in OSL LiNbO<sub>3</sub>. When the incident infrared lights were 250mW and 120mW, the stable 0.35mW 405nm and 1.0mW 489nm blue lights generation were achieved, respectively. The firstly reported QPM femtosecond frequency doubling to generate violet and blue lights showed that the OSL LiNbO<sub>3</sub> has some advantages in the short-wavelength ultra-short pulse generation.

At last, we reported the growth of two new multifunctional active mediums: OSL Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> and OSL Er:LiNbO<sub>3</sub>. The nonlinear and laser properties of OSL Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> were carefully measured. The results showed that the self-frequency-doubling (SFD) operation at room temperature using the high gain  $\pi$ -polarization and the maximum nonlinear coefficient  $d_{33}$  to generate green and blue light with high beam quality is possible.

Other works including the further upgrading of the crystal growth technology and constructing green or blue SFD laser devices are just under way.

## 第一章、绪论

## § 1.1 短波长激光光源的进展

进入八十年代以来,近红外半导体激光器取得了很大的发展,并在信息存储、激光印刷、显示等方面广泛应用。随着用户对高度集成、高速度、大容量等器件性能要求的进一步提高,对小型短波长激光光源的需求就成了九十年代光电子技术发展的重要方向之一,引起了世界范围内的广泛重视和技术上的强烈竞争。目前,人们已发展了多种多样的技术手段来产生绿、蓝、紫光输出,概括起来,有以下几种方法:

## 一、半导体激光器直接产生蓝绿光

就尺寸、牢固性、效率等意义来说,最理想的蓝绿光源还应是半导体激光器。从材料的带隙上看,较适合制作短波长激光器的材料包括 II-VI 族的 ZnSe 系列, III-V 族的 GaN, I-III-VI<sub>2</sub> 族的 CuAlSe<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub> 等宽禁带的半导体材料。其中 I-III-VI<sub>2</sub> 族 CuAlSe<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub> 等材料的研究还不很充分<sup>[1,2]</sup>; GaN 蓝光 LED 技术的发展虽已引起了各国科学家的兴趣,但由于导质结间存在着复杂的问题(导致对基片材料的严格要求等),使得该技术走向市场还有相当一段的距离,且目前还未见到有关 GaN 激光输出的报道<sup>[3,4]</sup>。由于合适的带隙结构, II-VI 族化合物半导体一直被人们认为是最适合的蓝绿光激光器材料之一。多年来人们在这方面进行了大量的工作,取得了很好的进展<sup>[5-9]</sup>。目前,已有多家公司或大学的研究组用 ZnSe 系列材料制成了蓝绿光激光器,并有室温连续运转的蓝光激光器的报道<sup>[10-12]</sup>。然而,阈值电流大及寿命短一直是一个难以克服的障碍,从而限制了这类器件的实用化。

## 二、利用非线性光学晶体倍频近红外半导体激光器产生绿、蓝、紫光

利用半导体激光器,通过波长变换输出短波长激光又可分为两类:

直接法和间接法。

直接法就是将半导体激光直接输入到波长变换元件上,倍频后获得绿、蓝、

紫光输出。其特点是结构简单，倍频容易，配合适当的外共振腔设计也能获得较高的效率<sup>[13,14]</sup>，在许多功率要求不是太高的领域是可以适应实用化要求。其缺点是受半导体激光器的制约很难获得较高质量的光束输出。

间接方法又可以分为两种：

- 一、利用半导体激光泵浦  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  等稀土离子激活的固体激光器，然后再经过波长变换实现倍频。这种方法在结构上要比直接倍频复杂，但可以得到好的激光光谱和波束特性。如采用腔内倍频等技术还可以得到高功率的激光输出<sup>[15]</sup>。
- 二、利用既可以发射激光，又可以同时实现波长转换的自倍频晶体材料。例如铈和氧化镁共掺的铈酸锂 ( $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ )<sup>[16]</sup>和硼酸铈钇铝 ( $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ )<sup>[17]</sup>以及  $\text{Cr}:\text{KTP}$ <sup>[18]</sup>等。其作用原理如下：用特定波长的激光泵浦自倍频晶体，产生近红外激光，同时红外光在晶体中倍频而产生蓝绿光输出。显然，这种方法结构比较简单且比两块晶体腔内倍频有更低的插入损耗，是一种较为理想的方案。

然而，无论是直接法还是间接法，寻找一种适合半导体激光输出的，能够产生蓝绿光倍频输出的非线性光学晶体或自倍频晶体就成了问题的关键之所在。显然，这样的材料应具备以下几个条件：

- 一、良好的蓝绿光波段透过性能及位相匹配能力，以便于短波长倍频光输出。
- 二、高的非线性光学系数，以获得较高的转换效率。
- 三、较大的波长、角度接受范围，以适合半导体激光器的输出。
- 四、室温位相匹配的能力及较高的温度稳定性，以提高器件的可靠性和稳定性。
- 五、易于生长，以便于大规模生产并降低成本。

目前，常用的非线性光学材料有  $\text{KTP}$  ( $\text{KTiOPO}_4$ )、铈酸钾 ( $\text{KNbO}_3$ )、 $\text{BBO}$  ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ )、 $\text{LBO}$  ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ )、铈酸锂 ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LN}$ )、钽酸锂 ( $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LT}$ ) 等无机材料以及一些有机非线性光学材料。下面，我们依据半导体激光倍频的要求作一个简单的分析比较。

1. KTP : 具有较大的非线性系数 (  $d_{\text{eff}}=7.6\text{pm/v}$  ), 高的光损伤阈值 (  $15.0\text{GW/cm}^2$  ), 及较大的温度、基波波长容忍性 ( 分别为  $15\text{-}68\text{mrad}\cdot\text{cm}$  和  $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}$  ) 。这显然是十分有利的, 但在蓝绿光区域, 体块 KTP 晶体很难满足位相匹配条件, 其截止波长仅为  $990\text{nm}$  。
2.  $\text{KNbO}_3$  : 具有大的非线性光学系数 (  $d_{31}=11.3\text{pm/v}$ ,  $d_{32}=-12.9\text{pm/v}$ ,  $d_{24}=11.9\text{pm/v}$ ,  $d_{33}=19.6\text{pm/v}$  ) , 而且在室温附近, 在蓝光波段可以实现位相匹配。许多的实验结果表明,  $\text{KNbO}_3$  晶体倍频可以获得很高功率的蓝光输出。IBM 的一个小组就曾在  $160\text{mW}$  的半导体激光输出情况下, 得到  $41\text{mW}$  的蓝光<sup>[13]</sup>。可以说, 从实验结果来看,  $\text{KNbO}_3$  是一个非常优秀的蓝光倍频材料。然而, 晶体生长的困难以及太强的温度敏感性 (  $0.3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}$  ) 严重地阻碍了它向实用化器件的发展。
3. BBO、LBO : 这两种晶体是中国人发明的十分优秀的非线性光学晶体, 其中 BBO 在激光技术领域已得到广泛应用。其紫外吸收边分别可达  $190\text{nm}$  ( BBO ) 和  $160\text{nm}$  ( LBO ), 并有高的光损伤阈值 ( BBO :  $5\text{GW/cm}^2$ , LBO :  $25\text{GW/cm}^2$  ) 。然而, 它们的非线性系数都不是太大 ( BBO :  $d_{22}=1.6\text{pm/v}$ ,  $d_{31}=0.08\text{pm/v}$ , LBO :  $d_{32}=1.16\text{pm/v}$  ) 。尚不足以对半导体激光进行有效倍频。
4.  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  : 这是两种传统的, 已广泛应用的非线性光学材料, 并有良好的压电、电光性质, 易于工业化大规模生产, 其蓝紫光透过能力也足以满足需要 (  $<400\text{nm}$  ) 并有很高的非线性系数。以  $\text{LiNbO}_3$  为例,  $d_{31}=3.07\text{pm/v}$ 、 $d_{22}=5.8\text{pm/v}$ 、 $d_{33}=40.7\text{pm/v}$ ,  $\text{LiTaO}_3$  略小一点。但是, 由于双折射过小而无法补偿波矢失配,  $\text{LiTaO}_3$  非常难以位相匹配。 $\text{LiNbO}_3$  也只能在基波波长大于  $1\mu\text{m}$  情况下满足位相匹配条件, 因而无法获得蓝、绿、紫光输出, 而且其最大的非线性系数  $d_{33}$  无法利用。
5. 有机晶体: 有机非线性光学材料与无机材料相比具有很高的非线性光学系数。如 MNBA ( 4-nitrobenzyliden-3-acetamino-4-methoxyaniline ) 的  $d_{11}$  是

LiNbO<sub>3</sub> d<sub>33</sub> 的 13 倍。因此，从 70 年代开始就有很多研究者开展了这方面的研究。但有机材料存在一些缺点，如（1）难以获得大块高透过率的单晶；（2）耐热性能差，熔点一般在 100°C 左右；（3）机械强度差；（4）可溶于有机溶剂中。因此，这类材料距实用水平还有相当一段距离。

综上所述，现有的这些非线性光学晶体在对半导体激光器倍频方面都有或多或少的缺点。因此，寻找一种新型的适宜倍频半导体激光并能产生绿、蓝、紫光输出的非线性光学材料就成了材料科学工作者的一个重要任务。

## § 1.2 准位相匹配技术及光学超晶格晶体

1962 年 Bloembergen 等人首次提出了非线性光学频率转换的准位相匹配理论（QPM），突破了传统位相匹配理论对材料选择的束缚，预言了在非线性光学系数周期性跃变的介质里的倍频增强效应，从而给非线性光学材料的开发和研究注入了新的活力，使得人们可以利用固体微结构的调制来制备新型的人工调制结构非线性光学材料<sup>[19]</sup>。

基于传统的非线性光学理论，强光在非线性质里的传播引起材料的非线性极化，并激发出二次谐波，不同位置的二次谐波受晶体色散规律的决定而干涉增强或干涉相消。其光强总和可由麦克斯韦方程与极化规律联立所得的耦合波方程导出<sup>[20]</sup>，即：

$$I_2(L) = 8 \left( \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 d_{\text{eff}}^2 L^2}{n_1^2 n_2} I_1^2(0) \times \left\{ \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta k L}{\frac{1}{2} \Delta k L} \right\}^2 \quad (1.2-1)$$

其中 L 为晶体长度， $I_2(L)$  与  $I_1(0)$  分别为倍频光与基波光强。 $n_1$ 、 $n_2$  为两光折射率， $\Delta k = k_2 - 2k_1$  为波矢失配，由于  $\left\{ \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta k L}{\frac{1}{2} \Delta k L} \right\}^2$  极大地影响倍频光强，我们称之为位相匹配因子，记为  $\text{sinc}^2(\Delta k L / 2)$ 。显然，仅当  $\Delta k = 0$ ，即  $\text{sinc}^2(\Delta k L / 2) = 1$  时  $I_2(L)$  有最大的输出，即要求  $n_1 = n_2$ ，倍频光折射率与基波光相等。而根据色散理论，

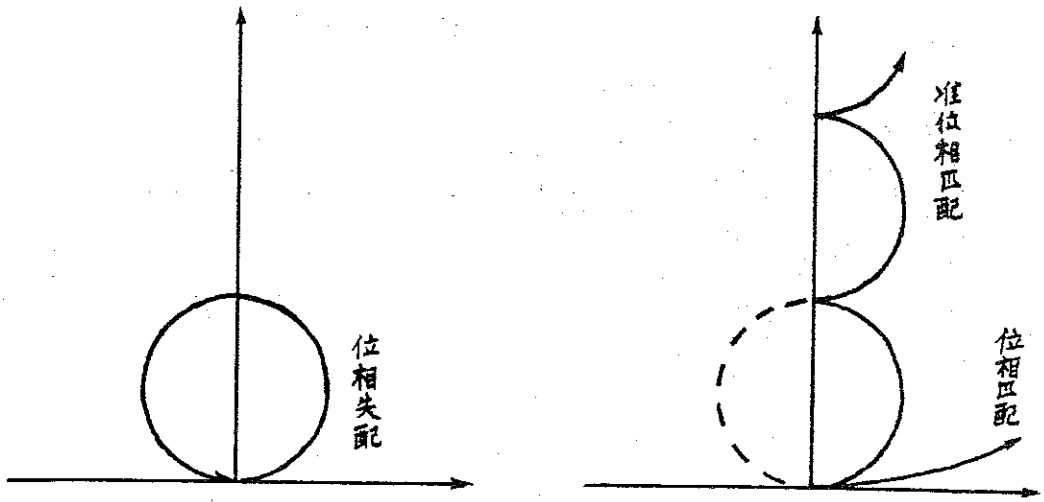
介质在正常色散范围内,光波频率越高,其折射率越大。因而在各向同性介质中,上述条件无法满足,而在各向异性介质中,介质除具有色散性质外,同时还具有双折射的特性,即对同一频率的寻常光和非常光除沿光轴方向有相同的折射率外,在其他任何方向上传播,折射率都不相同,且折射率之差随传播方向而改变。这样,就有可能利用双折射来抵消由于色散引起的波矢失配获得二次谐波输出的增强。我们把这种技术叫做位相匹配,它还包括角度位相匹配和温度位相匹配两种具体匹配方式。

长期以来,位相匹配技术已在频率转换领域得到广泛应用。然而,匹配波段、匹配方向及位相匹配温度的要求使得我们在材料选择上受到极大的限制,许多优秀的非线性光学晶体因为不能满足位相匹配条件而得不到充分利用。

准位相匹配理论的诞生从根本上消除了位相匹配对材料的限制。由于在位相失配情况下,晶体中的二次谐波光强会随着晶体长度  $L$  的增加作周期性的变化。定义当  $I_2(L)$  出现第一个极大值时所对应的晶体长度为相干长度  $L_c$ , 即:

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \Delta k L_c = \frac{\pi}{2} \\ L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_1}{4(n_2 - n_1)} \end{cases} \quad (1.2-2)$$

正是由于相邻相干长度内激发的倍频光间的干涉相消使得位相失配情况下很难得到较强的二次谐波输出。但是,如果我们在非线性光学晶体里每隔一相干长度使晶体的非线性光学系数变号,即以  $2L_c$  为周期调制晶体的非线性系数,我们把这样的调制结构叫做光学超晶格。于是,每隔一个  $L_c$  倍频光改变  $\pi$  位相,从而同样能够使各  $L_c$  长度内激发出的倍频光相干增强,以获得较高的二次谐波输出。从位相匹配机制来看,即由光学超晶格提供附加的倒格矢  $\vec{g} = \frac{2\pi}{\Lambda}$  ( $\Lambda$  为调制周期) 来参与动量守恒,使  $\Delta k^1 = \Delta k - g = 0$  即  $k_2 = 2k_1 + g$ 。我们把这种利用晶体非线性光学性质的调制补偿波矢失配来获得二次谐波增强的方法叫做“准位相匹配”技术<sup>[19]</sup>。下图形象地说明了位相匹配与准位相匹配各自的特点。



图(1.2-1) 两种不同匹配机制各自的 E 矢量变化曲线

在位相失配情况下，由于干涉相消，倍频光电矢量随晶体长度的增加而作周期性变化，当倍频光第一次达到最强，这时的晶体长度即为  $L_c$ ，而当晶体长度  $L=2L_c$  或  $L_c$  的偶数倍时，倍频光为零。位相匹配相当于  $L_c=\infty$  情况，倍频光电矢量振幅随晶体长度单调增加。如果每隔一个  $L_c$  长度晶体非线性系数变号，倍频光电矢量位相改变  $\pi$ 。如图所示，倍频光强度不再随  $L$  作周期性变化，而是沿图中折弧线上升，从而得到高的二次谐波输出。由于弧长是直径的  $\pi/2$  倍，由简单的数学可以推出，在同样材料中，同一条件下，准位相匹配二次谐波光强为位相匹配情况下的  $(2/\pi)^2$  倍，相当于有效非线性系数  $d_{\text{eff}}$  变成原来的  $2/\pi$ 。一般地，如果每隔  $L_c$  的奇数倍，使非线性系数变号，即  $\Lambda=mL_c$  ( $m=1、3、5\dots$ )，倍频光同样能得到干涉增强，我们称之为第  $m$  阶准位相匹配 ( $m\text{th-QPM}$ )，相应地，

$$d_{\text{eff}}^{m\text{th-QPM}} = \frac{2}{m\pi} d_{\text{eff}} \quad (1.2-3)$$

实际上，严格的数学推导也可得到同样的结论<sup>[21]</sup>。

$$\begin{aligned}
 I_2^{QPM}(L) &= 8\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{3/2} \omega^2 d_{\text{eff}}^2 I_1^2 \left(\frac{L}{m\pi}\right)^2 \\
 &= 2\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{3/2} \omega^2 (d_{\text{eff}}^{QPM}) I_1^2 L^2
 \end{aligned}
 \tag{1.2-4}$$

除了  $d_{\text{eff}}$  变成  $d_{\text{eff}}^{\text{QPM}}$  外, 与位相匹配的倍频光强表达式完全一致。但是, 由于在准位相匹配情况下, 波矢失配的补偿不再取决于材料的双折射率, 因而就没有了对匹配波段、温度及方向等的限制, 可以在晶体的全透光范围内实现匹配; 可以在室温下实现倍频; 可以在传统位相匹配无法实现的方向上匹配, 从而可以利用到材料的最大非线性系数。下表简要地列出了位相匹配和准位相匹配的这些主要区别:

表(1.2-1):

位相匹配	准位相匹配
利用双折射补偿波矢失配	利用光学超晶格倒格矢补偿波矢失配
可完全补偿波矢失配	部分补偿波矢失配
有波段、方向和角度的限制	无波段、方向和角度的限制
不易室温倍频	易于室温倍频

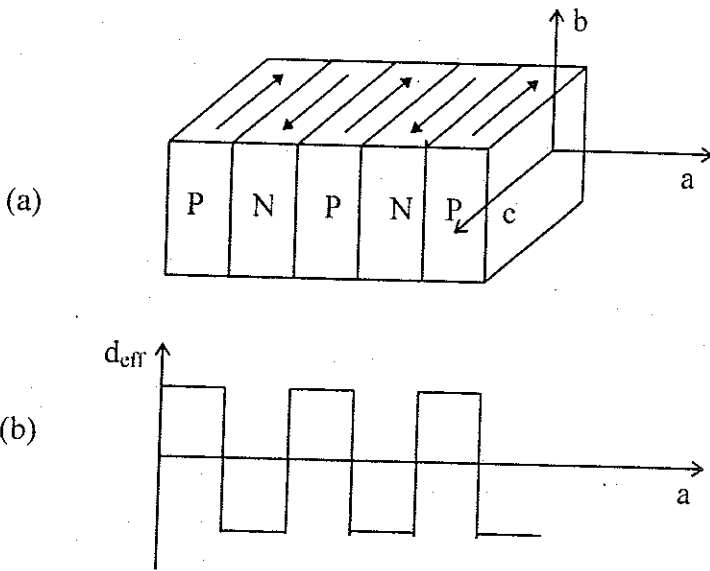
显然, 准位相匹配技术的这些特点相比于传统位相匹配具有极大的优势, 我们因而能够利用固体微结构的调制制备新型高效的光学超晶格材料并在非线性光学频率转换领域, 特别是绿、蓝、紫光倍频方面得到应用, 以满足现代高技术的发展对短波长激光器的需求。

### § 1.3 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 晶体

正是由于准位相匹配技术在频率转换领域有极大的优势, 自六七十年代以来, 世界各国科学家采用了种种方法试图制备出光学超晶格材料以验证准位相匹配理论并获得高效的二次谐波输出。这当中包括利用反平行  $180^\circ$  铁电畴<sup>[22]</sup>、MBE 生长出  $\text{GaAs-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  交替层<sup>[23]</sup>、单晶薄片组合<sup>[24]</sup>等多种方法。然而由于种种困难, 一直未能对准位相匹配理论进行详细的验证。直到八十年代初期,

冯端、闵乃本等人才首次用提拉法生长出了光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  并详细成功地验证了准位相匹配理论<sup>[25]</sup>。此后，美国斯坦福大学 R.L.Byer 教授的研究组于 1989 年应用激光加热基座法下生长了光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶须（直径  $250\mu\text{m}$ ）<sup>[26]</sup>。最近几年，不断有制备光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的新方法及相应的倍频特性研究见诸报道<sup>[27-29]</sup>，达到了空前热门的程度，光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  已成为公认的一种新型优秀的人工调制结构非线性光学晶体。

在光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  中，沿 a 轴方向，晶体的自发极化方向周期性变化（如图(1.3-1a)）。这等价于相邻片畴的物性张量坐标绕 a 轴旋转  $180^\circ$ 。因而非线性光学系数等三阶物性张量将周期性变号（如图(1.3-1b)）。



图(1.3-1) 光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  示意图。a: 自发极化方向周期性变号示意； b: 非线性光学系数变化示意。

显然，这正是准位相匹配的基本要求，只要适当选择晶体调制周期，就可以在  $\text{LiNbO}_3$  的全透光范围（ $350\text{nm}-5.5\mu\text{m}$ ）内在室温下实现（ $e^0, e^0 \rightarrow e^{2\omega}$ ）准位相匹配，从而能够得到绿、蓝、紫色倍频光输出。而且，晶体的最大非线性系数  $d_{33}$  也能利用，这时  $d_{\text{eff}}^{\text{QPM}} = \frac{2}{\pi} d_{33} \approx 27\%$ ，大大超过了位相匹配条件下通常使用

的  $d_{31}$ ，也超过  $\text{KNbO}_3$  等其他常用的非线性光学晶体。而且，据 M.M. Fejer 等人的研究结论，光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的光损伤阈值也有了显著的提高。

目前，人们已发展了许多方法来制备光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体。显然，不同方法制备的样品都有其自身的不同特点，以体块样品为例，直拉法、激光加热基座法，以及现在十分热门的室温电场极化方法是最主要的三种方法。其中，激光加热基座法虽然能生长畴厚达  $1\mu\text{m}$  的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶须，但由于弧形的畴界以及太小的通光截面，目前已退出了竞争。室温电场极化技术虽然已得到了很大的发展，但畴反转质量尚未理想，最小周期还不能达到一阶准位相匹配蓝光倍频所需要达到的范围，而且  $0.5\text{mm}$  的晶体厚度也不便于角度调谐。目前，虽然这种方法制备的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶片对 CW Ti:Sapphire 激光倍频有不错的结果，但至今还没有对半导体激光器直接倍频的报导。而相对而言，直拉法生长的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  却具有如下几个突出的优点。

1. 最小生长周期可达  $2.8\mu\text{m}$ ，最大已达  $20.0\mu\text{m}$ 。可望在  $\text{LiNbO}_3$  晶体的全透光范围内实现一阶准位相匹配倍频。
2. 周期波动和周期分布原则上是由生长条件决定的可调节参量，适当选择周期分布和波动，可以调节样品对入射基波的角度、波长、温度的容忍性，即调节接受带宽，这对倍频半导体激光器显然是有利的。
3. 生长的晶体具有实用尺寸，利于频率转换过程中的调节。
4. 生长方法简单、经济，便于产业化。

鉴于此，我们认为，直拉法生长的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体是目前为止，最优秀的非线性光学晶体之一，十分适于对近红外半导体激光器倍频以获得绿、蓝、紫光输出。本论文将全面介绍光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的直拉法生长技术和成畴物理机制；利用不同的基波光源系统研究光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  中的绿、蓝、紫光倍频规律，重点报道两种基于近红外半导体激光器的室温倍频器原型器件的研制，并对两种新型的自倍频晶体：掺  $\text{Nd}^{3+}$  及  $\text{Er}^{3+}$  的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的

生长及其激光、非线性光学性质进行初步研究。每一主要内容将对应着本论文不同的章节。最后，我们还要对全文内容进行简要的评述和总结。

参考文献:

1. S. Chichibu, *J. Appl. Phys.*, **70**, 1648 (1991).
2. S. Chichibu, *J. Crystal Growth*, **126**, 635 (1993).
3. H. Amano, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2112 (1989).
4. S. Nakamura, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1708 (1991).
5. M. A. Hasse, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **67**, 448 (1990).
6. K. Akimoto, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L531 (1989).
7. J. Suemune, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2195 (1988).
8. A. Taike, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1989 (1990).
9. M. A. Hasse, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1272 (1991).
10. 王迅、王杰、朱志强, *物理*, **22**, 187 (1993).
11. H. Okuyama, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1620 (1991).
12. M. A. Hasse, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2315 (1993).
13. W. J. Kozlovsky, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2291 (1990).
14. J. Walko, *Photonics Spectra*, **9**, 24 (1993).
15. Y. Tanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**, 1029 (1992).
16. T. Y. Fan, *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 140 (1986).
17. L. M. Dorozhkin, *et al.*, *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **7**, 555 (1981).
18. N. Chou, *et al.*, *OSA proceedings on Advanced Solid-State Lasers*, Vol. **6**, 79.
19. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, *et al.*, *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962).
20. F. Zernike, J. E. Midwinter, *Applied Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1973).
21. M. M. Fejer, *et al.*, *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**, 2631 (1992).
22. R. C. Miller, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **134**, 1313 (1964).
23. J. P. Van der Ziel and M. Llegems, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 437 (1976).
24. M. Okada, *et al.*, *NHK 技术研究*, **29**, 24 (1977).
25. D. Feng, N. B. Ming, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 607 (1980).
26. G. A. Magel, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 108 (1990).

27. Y. L. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **59**, 516 (1991).
28. M. Yamada, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **62**, 435 (1993).
29. Delacourt, *et al.*, IEEE J. Quantum Electron., **30**, 1090 (1994).

## 第二章、光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的生长

### 及其铁电畴分布形态

#### § 2.1 不同调制周期光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的生长

光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 晶体是在直拉法生长的同成份 LiNbO<sub>3</sub> (Li<sub>2</sub>O:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=48.6:51.4, 摩尔比) 熔体中掺入了一定浓度的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 通过旋转性生长条纹在晶体中诱发沿提拉方向的一维周期性层状电畴结构而形成的<sup>[1,2]</sup>。

我们知道, 在一般的晶体生长过程中, 生长条纹影响了晶体的均匀性因而必须克服。而提拉法光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的生长恰恰是利用了这一“不利因素”, 人为地使晶体旋转中心偏离温场中心而形成 一个不对称的温场。这样, 在晶体生长过程中, 晶体每旋转一周经历了由高温区到低温区再到高温区的变化, 从而对应着不同的微观晶体生长速率。由于长入晶体中的 Y<sup>3+</sup> 的浓度与生长速率密切相关且其在 LiNbO<sub>3</sub> 中的分凝系数不等于 1, 于是晶体中就形成了与固液界面温度起伏一一对应的旋转性生长条纹, 即产生了 Y<sup>3+</sup> 在晶体中沿生长方向的周期性偏聚。这个周期性的浓度起伏对应着一个周期性的内电场, 当晶体温度降至居里点, 完成顺电-铁电相变时, 在这个内电场的驱动下, 晶格中金属离子产生择优位移, 从而在晶体中形成了周期性铁电畴结构, 即光学超晶格。

为澄清晶体中杂质浓度起伏与铁电畴结构的关系, 闵乃本等人曾用 X 射线能量色散测量了光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 中 Y<sup>3+</sup> 离子沿电畴法线方向的浓度分布, 其结果证明了以上的理论解释<sup>[3]</sup>。此后, 陆亚林等人又对该问题进行了较详细的研究, 并提出了一个临界浓度梯度模型<sup>[4]</sup>来解释光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 的成畴机制, 进一步证实了周期性畴结构与内电场之间的一一对应关系。

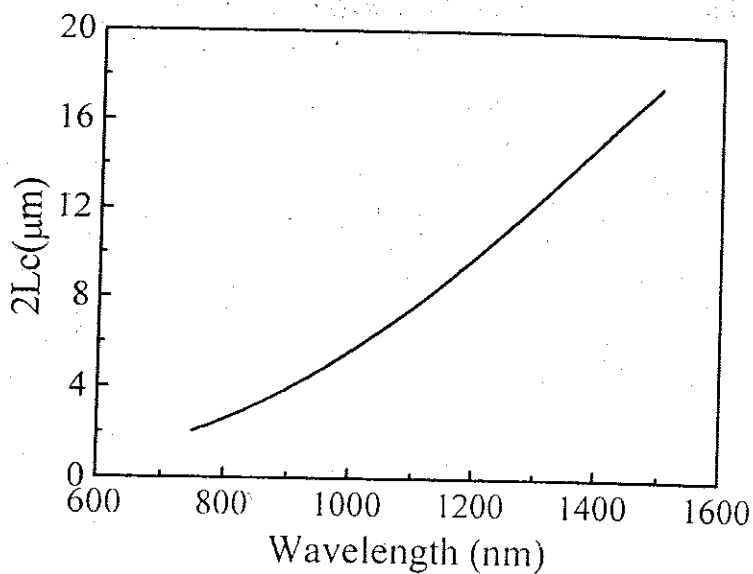
显然, 根据上面的讨论, 光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 的调制周期与晶体生长条纹的周期相等, 而旋转性生长条纹又取决于晶体的转速、拉速等生长参数。定义  $\Lambda$  为晶体调制周期, 有:

$$\Lambda = V \cdot T = (V_{\text{提拉}} + V_{\text{液降}}) \cdot T \quad (2.1-1)$$

其中  $V$  是晶体生长速率，为晶体提拉速率与坩埚液面下降速率之和； $T$  是晶体旋转一周所需的时间。由于液面下降速率一般比提拉速率小得多，晶体生长速率主要取决于提拉的快慢。因此，我们只要适当地选择提拉与旋转速率，就可生长出符合设定周期的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体。当然，晶体生长的质量还受温场特性和生长程序等诸多因素的制约，特别是温场不对称度、径向及轴向的温度梯度会直接影响光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的成畴质量。

由于仅当光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的调制周期为晶体相干长度  $L_c$  的两倍时才能满足准位相匹配条件并获得高效的二次谐波输出<sup>[5]</sup>。我们的样品设计周期必然要受相应的基波光波长制约。图(2.1-1)是在 300k 情况下， $\text{LiNbO}_3$  晶体的两倍相干长度与不同基波波长的关系曲线。从图中可以看出，若想对 800nm 左右红外光倍频获得一阶准位相匹配蓝紫光输出，晶体的调制周期须小于  $3\mu\text{m}$ ，而若要对  $1.5\mu\text{m}$  基波倍频，调制周期应达到  $18\mu\text{m}$  左右。为此，我们经过长期研究，对不同温场特性、不同掺杂浓度条件下生长的晶体质量进行了反复试验和比较，不断探索不同调制周期的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的生长工艺，使得光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的成畴质量大大提高<sup>[2,6]</sup>。目前，在晶体生长方面，我们已经取得了如下进展：

1. 成功生长了调制周期从  $2.8\mu\text{m}$  到  $20.0\mu\text{m}$  系列光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体，基本覆盖了所需波段。
2. 连续片畴数最大超过 1000 层，周期波动小于 5% 的规则畴层数达 400 层以上。
3. 生长工艺重复率可达 30%。



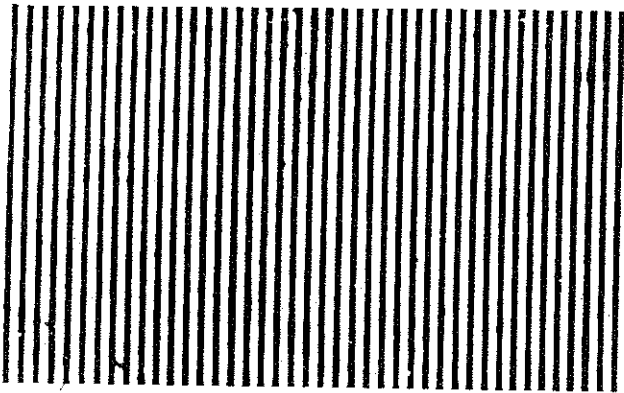
图(2.1-1)  $\text{LiNbO}_3$  晶体两倍相干长度与基波波长的关系

图(2.1-2)是我们生长的优质光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的外观照片，晶体直径一般为 1-2 厘米。

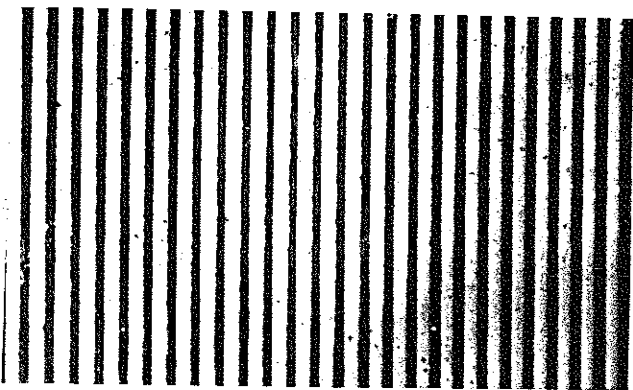


图(2.1-2) 光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体外观照片

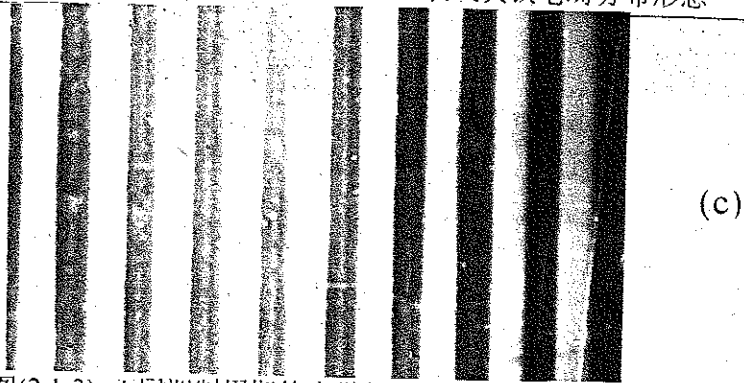
将已长成的晶体沿 b 面切割，经研磨、抛光后置于  $1\text{HNO}_3+2\text{HF}$ （体积比）腐蚀液中在  $100^\circ\text{C}$  下侵蚀 10 分钟，即可显示出晶体的铁电畴结构，并可在显微镜下进行观测。图(2.1-3)是三块调制周期分别为(a) $2.8\mu\text{m}$ 、(b) $5.2\mu\text{m}$ 、(c) $15.0\mu\text{m}$  的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的铁电畴形态显微照片。由于浸蚀液对负畴区域浸蚀较深，因而显得较黑，表明形貌粗糙。与此相反，正畴区域由于不易浸蚀而显得光滑明亮。于是晶体侵蚀相就呈现出明暗相间的条纹。由这三张照片我们可以看出，虽然样品周期相差甚大，但这些晶体正负畴厚度均基本相等，畴壁光滑，且具有规则的周期性，说明了我们生长的不同调制周期的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的良好质量。



(a)



(b)

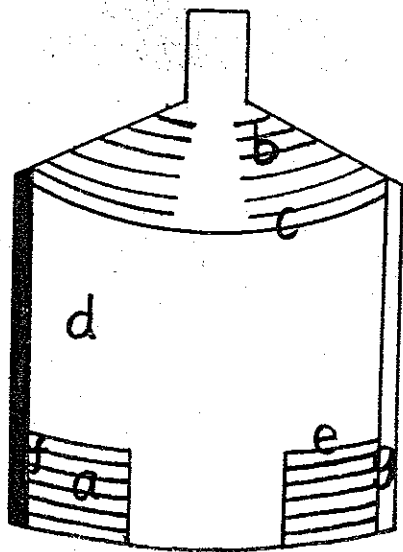


图(2.1-3) 不同调制周期的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  畴结构。  
(a)  $2.8\mu\text{m}$ , (b)  $5.2\mu\text{m}$ , (c)  $15.0\mu\text{m}$

## § 2.2 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 的铁电畴分布特点及其成因

### § 2.2.1 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 的铁电畴分布形态特点

从应用角度来看, 光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的连续片畴数越多, 片畴结构的周期性越好就越有利于频率转换效率的提高。可是, 在实际晶体生长过程中, 我们却常常可以观察到这样的 b 面实际铁电畴分布形态。如图(2.2-1)所示: 晶体尾部出畴较深, 且具有较好的周期性; 晶体肩部同样有较好的出畴质量, 但畴壁弯曲, 转入等径时有明显的固液界面翻转痕迹; 晶体中上部常不出现周期性畴结构, 而且即使在晶体出畴质量较好的下部, 晶体的两侧也各有一几十微米的单畴层并一直贯穿至晶体的中上部。

图(2.2-1) 光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体铁电畴分布形态示意图

图(2.2-2)是一块晶体的不同代表性区域的铁电畴形态显微照片，其对应的宏观位置标在图(2.2-1)上。其中，照片 a 对应规则畴区。我们可以看到虽然整体上畴结构具有周期性，但仍有少量岛屿状铁电畴的存在。根据准位相匹配理论，岛屿畴的存在使周期性受到破坏，因而不利于倍频，必须尽可能地克服。然而，正如晶体中必然存在晶体缺陷一样，岛屿畴也是一个无法根本消除的“超晶格缺陷”。关于岛屿畴的具体形态和可能的物理起源，本课题组陆亚林博士已在他的博士论文中作了一些讨论<sup>[1]</sup>，这里就不作深入研究了。目前，随着我们晶体生长工艺水平的提高，岛屿畴密度已可以控制在较低的程度，而且我们的大量倍频测试也说明了少量岛屿畴的存在对效率并无显著的影响<sup>[4]</sup>。照片 b 是晶体肩部的畴形态；照片 c 是放肩转入等径时固液界面翻转的形态。可以看出，畴层呈弧形。照片 d 是晶体中上部无周期性畴结构区域的畴形态，呈无规多畴结构。但在实际晶体中该区域左右两侧畴图样常基本对称，对称位置自发极化方向却刚好相反，一侧以正畴为主，另一侧以负畴为主。照片 e 是底部规则畴区与中上部无规畴区的过渡区域畴形态。可以看到，这种过渡还是很突然的，具有明显的分界。照片 f 和 g 是晶体两侧单畴层的形态，刚好一正一负对称分布，厚度约为几十微米。



(a)



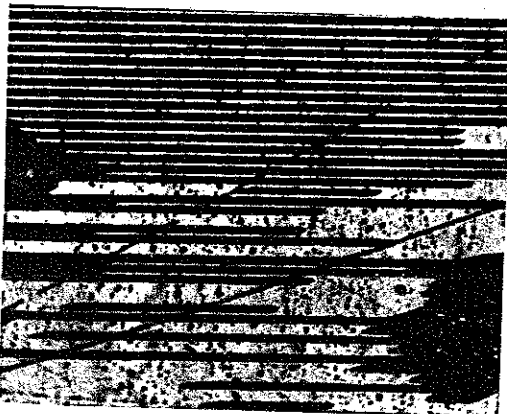
(b)



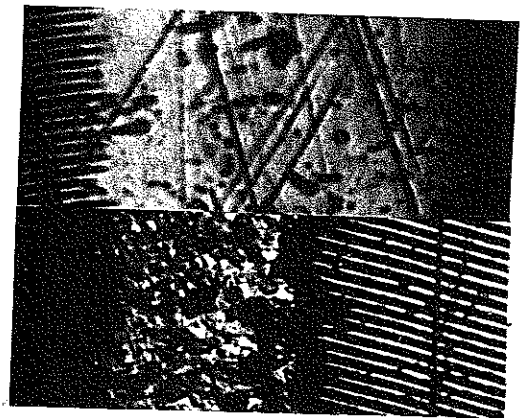
(c)



(d)



(e)



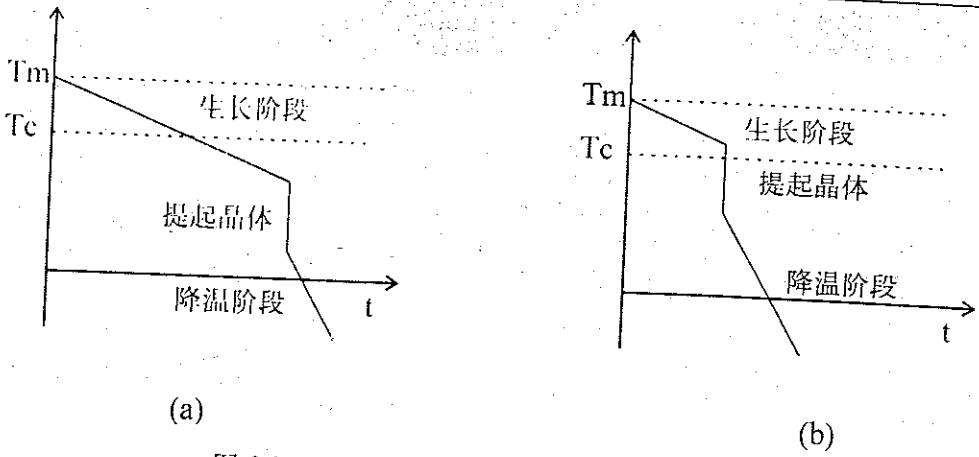
(f, g)

图(2.2-2) 晶体不同区域的畴形态照片。  
对应晶体宏观位置标在图(2.2-1)中。

但是，我们如何对出现在光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体中的这些复杂畴形态进行解释呢？从提高晶体质量的角度，我们总希望具有规则周期畴结构的区域越大越好，即尽可能提高连续片畴数以增强样品倍频能力。但目前的这种畴分布，特别是晶体中上部的周期畴结构的消失已成了影响连续片畴数提高的一个主要的不利因素。因此，只有进一步弄清光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的成畴规律和其复杂畴形态的物理起源，才能给晶体生长工艺的提高以较明确的理论指导，从而提高光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的生长质量和工艺重复率。为探讨这个问题，我们在理论和实验两方面均进行了一定的研究，并取得了初步的结果。

### § 2.2.2 铁电畴分布形态的理论解释

为搞清楚  $\text{LiNbO}_3$  晶体的这种铁电畴分布的物理成因，先让我们回忆一下直拉法光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体生长的过程：旋转性生长条纹所对应的周期性  $\text{Y}^{3+}$  分布在晶体中形成一周期性的内电场。随着晶体的缓慢提拉，环境温度逐渐降低。当晶体提过  $T=T_c$  ( $T_c$  为居里温度) 等温面后，发生顺电-铁电相变，形成周期性畴结构，同时晶体继续缓慢向上提拉。当晶体达到一定的长度时，快速将晶体提离液面并转入降温程序。因此，只要我们对炉膛内轴向温度进行仔细测量，就可得出晶体中不同高度各点的温度经历。显然，晶体尾部于中上部有着不同的温度经历即不同的退火过程。图(2.2-3)为其示意图。其中图 a 和图 b 分别对应着晶体中上部和尾部的退火过程。它们的区别仅在于中上部的晶体长成以后是靠晶体缓慢提拉并逐渐降温的因而经历的高温时间较长；而尾部晶体由于手动快速将晶体提离液面而迅速处于较低温度环境之中。于是，我们很自然地就可以想到，是不是由于过长时间的高温处理抑制了周期性畴结构的出现呢？下面，我们对该想法进行详细的解释。



图(2.2-3) 晶体降温经历。(a)中上部,(b)尾部

$\text{Y}^{3+}$  在  $\text{LiNbO}_3$  中的偏聚对应着电荷的不均匀分布, 但为保持电中性,  $\text{LiNbO}_3$  中其他离子如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$  等的合作用可以看作是  $\text{Y}^{3+}$  的电荷补偿。这样, 刚长成的晶体中  $\text{Y}^{3+}$  的周期性偏聚形成了周期性内电场。但这一内电场同样对  $\text{Y}^{3+}$  的电荷补偿即其他离子产生作用, 并使其在内电场作用下发生漂移。我们知道,  $\text{LiNbO}_3$  在接近熔点时电阻率很小, 仅有几百  $\Omega\cdot\text{cm}$ , 这意味在高温下  $\text{Li}^+$  等有很大的漂移系数(迁移率)。而周期性内电场作用下的离子漂移显然趋于抵平内电场。从而只要晶体处于高温环境, 周期性内电场就会逐渐减弱。另一方面,  $\text{Y}^{3+}$  在自身内电场的作用下也会发生同样性质的漂移而削弱内电场。于是, 经过一段时间的高温退火,  $\text{LiNbO}_3$  中原先形成的内电场可能被基本抵平而趋于消失, 并进一步影响周期性铁电畴的形成。反映在晶体的畴结构上, 就会出现下部与中上部这两种截然不同的畴形态。至于为何肩部晶体畴结构经过更长时间的退火还能保持其原有的周期性, 这与其弧形的固液界面有关。由于 a 轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  晶体生长条纹对应的内电场垂直于固液界面, 而弯月面效应使得这个电场稍稍偏离 a 方向并在 c 方向上产生一个小的分量。正是由于这个电场分量才是形成周期性畴结构的真正因素。显然, 弧形的肩部固液界面对应着更大的 c 方向内电场分量, 从而使得肩部畴结构具有更大的高温稳定性。

为进一步阐述这种双极漂移模型, 下面我们不妨用数学手段再来研究一下这

个问题。

记  $C_Y(x,t)$  为特定晶体位置, 特定时间的  $Y^{3+}$  离子浓度。显然, 它应是在某一平均浓度上的周期性起伏, 即:

$$C_Y(x,t) = \langle C_Y \rangle + C_Y(x,t) \quad (2.2-1)$$

$\langle C_Y \rangle$  即是晶体掺杂量。形象地定义  $Y^{3+}$  的补偶子为  $P^{3-}$ , 它实际上应是  $O^{2-}$ 、 $Li^+$ 、 $Nb^{5+}$  的一种综合效应, 记其浓度分布为  $C_P(x,t)$ , 同样:

$$C_P(x,t) = \langle C_P \rangle + C_P(x,t) \quad (2.2-2)$$

且  $\langle C_P \rangle = -\langle C_Y \rangle$ 。

由于  $C_Y(x,t)$  的周期性, 我们可以仅在一个周期内考虑问题。令  $x = n\Lambda + r$ ,  $n \in Z$ , 代表第  $n$  个周期;  $r \in [0, \Lambda]$ ,  $\Lambda$  为晶体调制周期。改记  $C_Y(x,t)$ 、 $C_P(x,t)$  为  $C_Y(r,t)$ 、 $C_P(r,t)$ 。

由高斯定理, 内电场  $E(r,t)$  满足:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot E(r,t) &= \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} q_Y [C_Y(r,t) - C_P(r,t)] \\ &= \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} q_P [C_P(r,t) - C_Y(r,t)] \end{aligned} \quad (2.2-3)$$

这里,  $q_Y$ 、 $q_P$  分别为  $Y$  及  $P$  的电荷, 有  $q_Y = -q_P$ 。

在内电场作用下, 带电粒子必然要作相应漂移, 形成局域电流:

$$\begin{aligned} J_Y &= q_Y C_Y(r,t) \mu_Y E(r,t) \\ &= q_Y [\langle C_Y \rangle + C_Y(r,t)] \mu_Y E(r,t) \end{aligned} \quad (2.2-4)$$

由于  $C_Y(r,t) \ll \langle C_Y \rangle$ , 故

$$J_Y \approx q_Y \langle C_Y \rangle \mu_Y E(r,t) \quad (2.2-5)$$

$$\text{同理: } J_P \approx q_P \langle C_P \rangle \mu_P E(r,t) \quad (2.2-6)$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot J_Y &= \langle C_Y \rangle q_Y \mu_Y \nabla \cdot E(r,t) \\ \therefore &= \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \langle C_Y \rangle q_Y^2 [C_Y(r,t) - C_P(r,t)] \end{aligned} \quad (2.2-7)$$

$$\nabla \cdot J_P = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \langle C_P \rangle \mu_P q_P^2 [C_P(r,t) - C_Y(r,t)] \quad (2.2-8)$$

由电荷连续性方程:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot J = 0$  得  $\text{Y}^{3+}$  与 P 各自的连续性方程:

$$q_y \frac{\partial C_y(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \langle C_y \rangle \mu_y q_y^2 [C_y(r,t) - C_p(r,t)] = 0 \quad (2.2-9)$$

$$q_p \frac{\partial C_p(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \langle C_p \rangle \mu_p q_p^2 [C_p(r,t) - C_y(r,t)] = 0 \quad (2.2-10)$$

而总电荷

$$\begin{aligned} \rho(r,t) &= q_y C_y(r,t) + q_p C_p(r,t) \\ &= q_y [C_y(r,t) - C_p(r,t)] \\ &= q_p [C_p(r,t) - C_y(r,t)] \end{aligned} \quad (2.2-11)$$

将(2.2-9)与(2.2-10)相加, 得:

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \langle C_y \rangle q_y (\mu_y - \mu_p) \rho(r,t) = 0 \quad (2.2-12)$$

$$\therefore \rho(r,t) = \rho(r,0) e^{-t/\tau} \quad (2.2-13)$$

$$\text{其中 } \tau = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\langle C_y \rangle q_y (\mu_y - \mu_p)} \quad (2.2-14)$$

由于  $q_p = -q_y$ , 故  $\mu_p = -\mu_y$ ,  $\tau$  恒大于 0。

$$\tau = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\langle C_y \rangle q_y (|\mu_y| + |\mu_p|)} \quad (2.2-15)$$

也就是说, 当  $t = \tau$  时, 晶体内的电荷密度将会下降到原来的  $1/e$ , 于是周期性地内电场也下降到原来的  $1/e$ 。定义  $\tau$  为驰豫时间, 则当  $t > \tau$  时, 内电场将变得过小而不利于诱发周期性的畴结构<sup>[4]</sup>。显然, 要使  $\tau$  较大,  $\mu_y$  和  $\mu_p$  均不能过大, 而  $\mu$  随温度而增加的关系又使得温度不能过高。由于  $\text{Y}^{3+}$  的离子半径为  $0.88\text{\AA}$ , 大于  $\text{Li}^+$  的  $0.68\text{\AA}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  的  $0.67\text{\AA}$ , 更是远远大于  $\text{O}^{2-}$  的离子半径, 因而在晶体中不易迁移, 故  $|\mu_p| \gg |\mu_y|$ , 于是:

$$\tau \approx \left| \frac{\epsilon \epsilon_0}{\langle C_y \rangle q_y \mu_p(t)} \right| \quad (2.2-16)$$

当然, 我们以上的模型还未考虑到高温下离子扩散的影响。但是, 高温下离子扩散的最终结果是使其浓度分布均匀化从而同样会削弱周期性内电场。且扩散系数于漂移系数之间也存在着一定的换算关系, 这样我们以上的解释在定性上仍

然可以说反映了物理实质。

以上的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的铁电畴形态分析和理论解释给了我们的晶体生长工艺改进一个比较明确的方向。即在温场设计上适当增加轴向温梯，选择合适的提拉和旋转速度，在保证晶体不开裂的前提下改进降温操作程序以减少晶体位于高温区的时间从而抑制周期性内电场的退化，提高连续片畴数。目前，根据这个思想，我们已经进行了一些生长工艺的改进并且观测到比较好的结果。进一步的工作正在进之中。

### § 2.3 退火对光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 周期性畴结构的影响

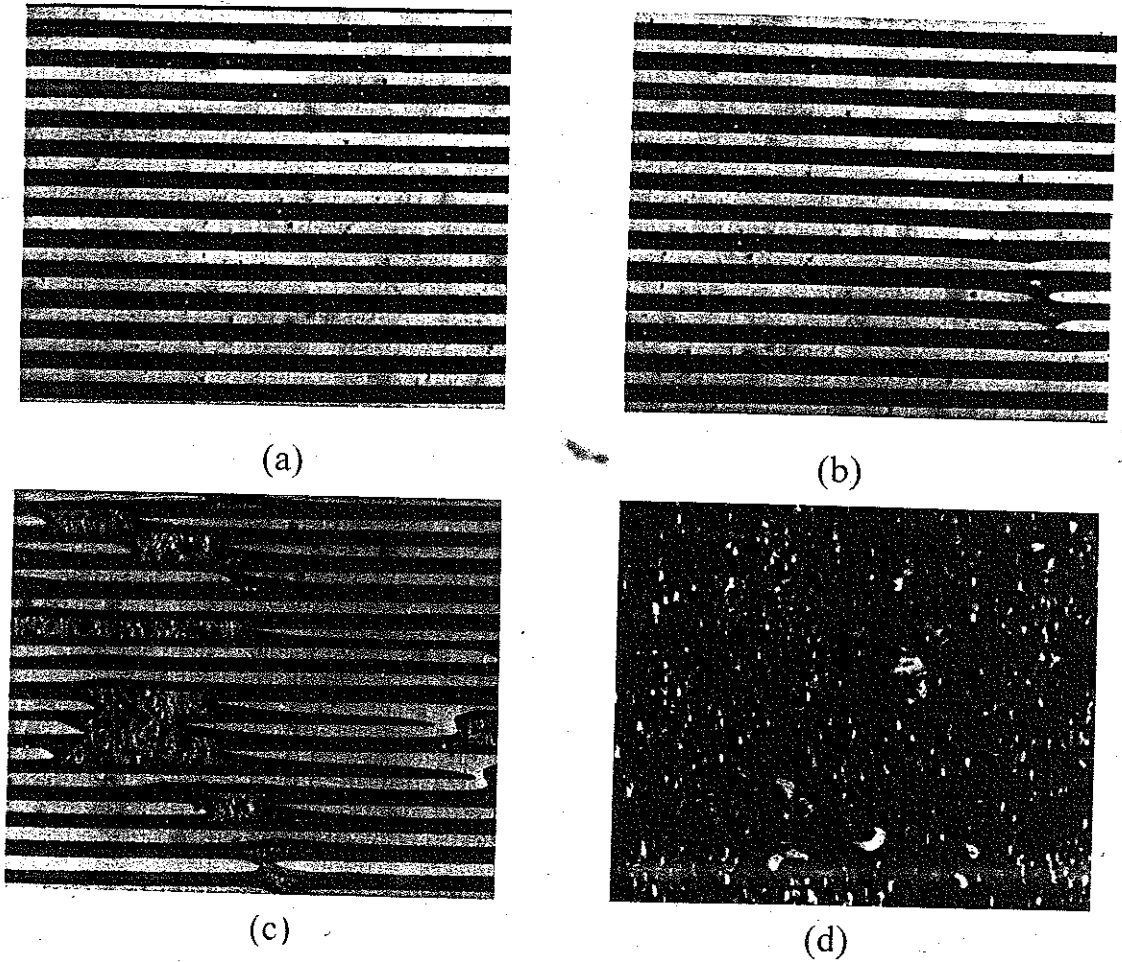
前面我们已经分析了温度对光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的成畴影响，得出了高温时间过长将不利于光学超晶格的形成的结论并建立了相应的数学模型。本小节我们将进一步研究高温退火对已长成的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  中周期性铁电畴的影响，以期从另一个侧面研究光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的成畴机制。显然，这不仅有利于改进工艺也是一个重要的物理问题<sup>[8]</sup>。

选择一块高质量的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体并制成一  $3 \times 3 \times 2 \text{mm}^3$  ( $a \times c \times b$ ) 的样品。对  $b$  面进行研磨、抛光并经  $1\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$  侵蚀，显微镜下的观测表明该样品具有十分规则的周期性畴结构。

我们的退火实验是在一可精确控温的马福炉中进行的。退火程序为：3 小时由室温升至设定退火温度，经 1 小时恒温后关闭加热电源使晶体自然冷却至室温。经测量，此马福炉的初始降温速率为  $10\text{K}/\text{min}$ 。退火在空气气氛下进行。每进行一次退火，即对晶体  $b$  面进行抛光、侵蚀并在显微镜下拍摄其畴结构形态。图(2.3-1) - 图(2.3-3)为我们的拍摄结果。

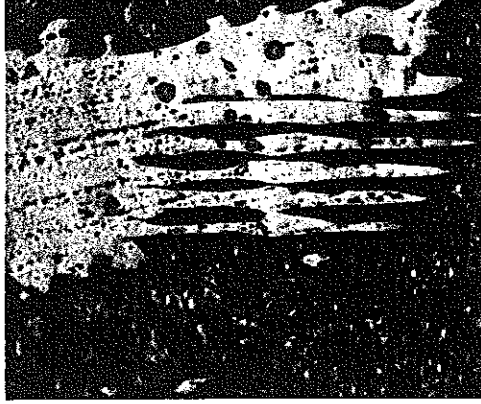
图(2.3-1)反映了经不同温度退火之后样品  $b$  面的畴形态变化。其中照片  $a$  是在低于  $1000^\circ\text{C}$  (如  $850^\circ\text{C}$ 、 $950^\circ\text{C}$  等) 退火后的畴形态。此时畴结构未发生明显变化，仍具有良好的周期性，畴壁平滑而清晰。经  $1000^\circ\text{C}$  退火 1 小时后的结果

反映于照片 b 中，畴结构仍然基本保持原样，但在某些局部发生了轻微变化。照片中有两片负畴连到了一起象字母“x”。随着退火温度的进一步提高，情况越来越坏。如照片 c 所示的  $1050^\circ\text{C}$  退火的结果：有些畴交叉接触在一起且负畴区面积增大。当退火温度升至  $1100^\circ\text{C}$ ，从照片 d 可见，几乎所有的区域都转变成了负畴。然而，经过我们在显微镜下的仔细观察，发现在一个小区域内，仍然可以分辨出原先的周期性铁电畴结构（如图(2.3-2)所示）。



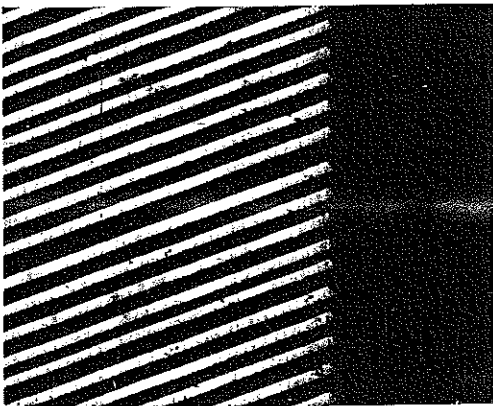
图(2.3-1) 高温退火对光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  周期性铁电畴的影响。

(a)  $<1000^\circ\text{C}$  (b)  $1000^\circ\text{C}$  (c)  $1050^\circ\text{C}$  (d)  $1100^\circ\text{C}$

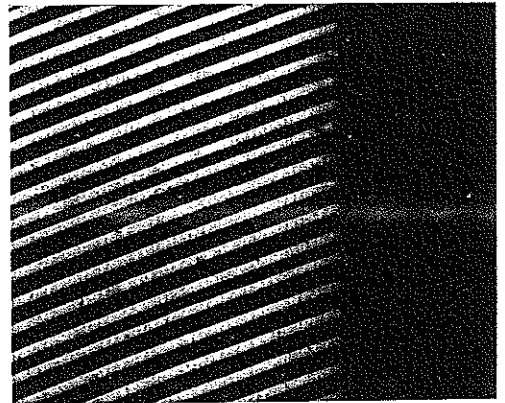


图(2.3-2) 1100 °C退火后，局部仍可看出原有的周期畴结构。

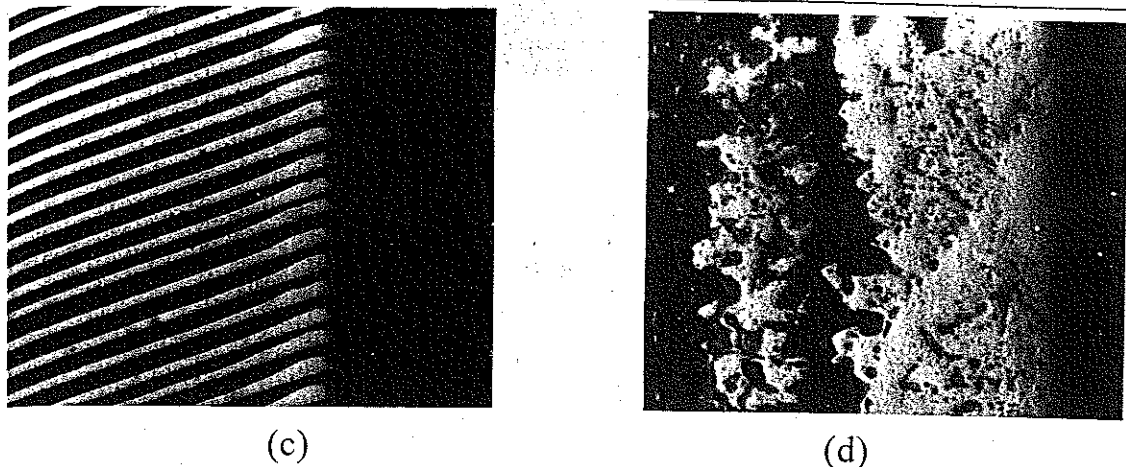
我们除研究了晶体内部的畴形态，同样对晶体边缘（靠c面）的电畴演化进行了研究。由于固液界面的弯月面效应，晶体边缘的畴壁与c面不完全垂直。这可以从图(2.3-3)的系列照片中看出。这里照片代号意义与图(2.3-1)中完全一致。在较低温度退火时（小于 1000 °C），边缘的周期性畴结构仍然清晰可见（照片 a）。1000 °C的处理（照片 b）基本无变化。这也许是边缘畴壁法线与 a 向偏离较大因而内电场 c 方向分量较大所致。但是，经 1050 °C的退火后（照片 c），晶体畴结构发生了变化，边缘正畴面积变大，负畴末端变细。最后，经过 1 小时 1100 °C的退火处理（照片 d），周期性畴结构完全消失，内部基本变成负畴，晶体边缘出现一约  $60\mu\text{m}$  的单正畴层，正负畴区过渡区域非常模糊。



(a)



(b)



图(2.3-3) 退火情况下晶体边缘的畴结构演化。  
(a)  $< 1000\text{ }^\circ\text{C}$  (b)  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (c)  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  (d)  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

从以上的实验结果,我们可以看出高温退火确实能引起周期性畴结构的退化乃至完全消失,这和我们早先的理论推断完全一致。可是,为什么晶体最后基本退化成一单畴结构而不是无规多畴却比较难以理解。另外,所以的这些畴形态变化均是在居里温度 ( $1160\text{ }^\circ\text{C}$ ) 以下实现的。这在物理上同样是令人费解的。因为畴反转必须有一反向电场作为驱动,于是该反向电场从何而来就成了一个值得研究的问题。我们相信这必与杂质离子的掺入有关。因为在我们生长的一些光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体中,同样可以发现 b 面中上部的铁电畴形态基本对称分布,且往往一侧以正畴为主,另一侧以负畴为主。在  $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$  及  $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  晶体中,这种现象更为明显,基本为一侧正畴一侧负畴。西南技物所徐观峰等人 在  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  等晶体的生长中也观测到这种强烈的单畴化倾向<sup>[9]</sup>。当然,其物理机制还需要进一步研究。

至于晶体边缘单畴层的形成相对而言是一个比较容易解释的现象。高温下  $\text{Li}^+$  的外扩散引起 c 向产生一附加内电场,当这个内电场变得足够大即能使自发极化反转从而产生图示的单畴层<sup>[10]</sup>。实际上,为制作周期畴反转的波导器件,人们已经对热退火、钛扩散、质子交换对畴反转的影响作了大量而系统的研究,

其结果与我们实际上是一致的<sup>[11-14]</sup>。另外，退火情况下的边界单畴层的出现也可用来解释图(2.2-2f,g)中光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  两侧单畴层的形成。即仍然是由于晶体生长过程中的高温造成了边界单畴层的出现。

## § 2.4 小结

总之，我们已经简要介绍了光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的生长方法、成畴机制，报道了  $2.8\mu\text{m}$ - $20.0\mu\text{m}$  的不同调制周期光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的成功生长，并对其铁电畴形态分布、演化规律作了认真细致的理论和实验研究，提出了一个简单的模型解释了其成因，从而给今后的晶体生长工艺的改进指出了明确的方向。初步的实践表明，这种改进有利于提高光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的出畴质量，有利于连续片畴数的提高。我们希望对光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体生长习性和畴结构的进一步观测和研究会使我们进一步深入理解光学超晶格的形成和演化机制，并大大提高晶体生长的工艺水平以利于光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  这一优秀的人工调制结构非线性光学晶体走向实用化和产业化。

参考文献:

1. D. Feng, N. B. Ming, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **37**, 607 (1980).
2. Y. L. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **59**, 516 (1991).
3. N. B. Ming, *et al.*, J. Mater. Sci, **17**, 1663 (1982).
4. Y. L. Lu, Y. Q. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **68**, 2642 (1996).
5. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, *et al.*, Phys. Rev., **127**, 1918 (1962).
6. Y. L. Lu, Y. Q. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **68**, 2781 (1996).
7. 陆亚林: 南京大学博士毕业论文, (1991).
8. Y. Q. Lu, *et al.*, Submitted to J. Phys.: Condens. Matter.
9. 徐观峰, 私人通讯.
10. L. Huang and N. A. F. Jaeger, Appl. Phys. Lett., **65**, 1763 (1994).
11. E. J. Lim, *et al.*, Electron. Lett., **25**, 174 (1989).
12. Y. Y. Zhu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **65**, 558 (1994).
13. M. L. Bortz, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **62**, 2012 (1993).
14. H. F. Wang, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter, **7**, 7583 (1995).

### 第三章、光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 绿、蓝、紫光倍频器件的研制

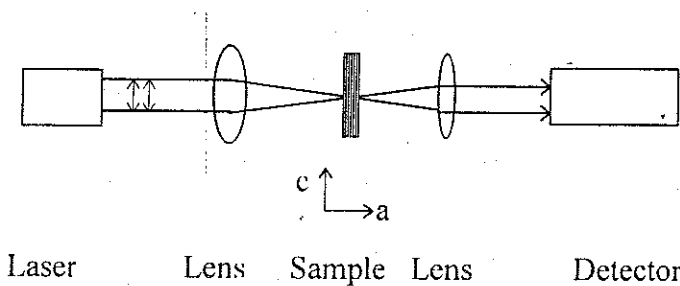
#### § 3.1 引言

虽然基于半导体激光倍频的小型蓝绿光激光器有许多技术上的应用,开发其他基于不同基波光源的绿、蓝、紫色光源在光电子技术领域同样具有十分重大的意义,而光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体作为一个性能优异的非线性光学材料也必然有其多方面的应用价值。为此,本章将系统研究包括半导体激光在内的不同基波光源情况下的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  中的绿、蓝、紫光倍频特性及相应的倍频器原型器件的研制。其研究重点是对皮秒脉冲、飞秒脉冲及半导体激光直接倍频的不同倍频器的倍频特性和规律。

#### § 3.2 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 晶体中的皮秒脉冲绿、蓝、紫光发生

长成的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体经 b 面切割、抛光、侵蚀后选取一段具有良好周期性畴结构的区域,沿畴壁切成平行通光面,即可制成待测样品<sup>[1]</sup>。尽管实际通光面法向与 a 轴往往有一个小偏角,但由于样品厚度较薄,可以忽略离散效应对测试结果的影响。

根据准位相匹配技术的要求,利用光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体倍频,一般应沿 a 轴方向通光,且基波光偏振方向须平行于晶体的 c 轴向,以利用其最大的非线性系数  $d_{33}$ 。在实验中,我们采用了如下的光路设计:



图(3.2-1) 皮秒倍频光路示意图

基波激光经一透镜或透镜组合聚焦垂直入射至样品表面,样品出射光经一光学系统收集后进入探测器进行测量。当然,由于倍频光与基波光同光路,还须采用棱镜分光或滤色片滤光去除基波成分以精确测定倍频光光强。在实验中我们采用后一种方案。

自一九九四年以来,我们分别在中科院上海光机所、中科院安徽光机所利用皮秒脉冲可调谐光参量振荡器(OPO)作为基波光源进行了大量不同调制周期,不同厚度的光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 样品的倍频测试,并设计出相应的器件原型<sup>[2]</sup>。这两台激光器的性能参数基本类似:重复频率 1Hz,线宽小于 1nm(简并点 1064nm 附近达几个 nm),脉宽约 30ps。表(3.2-1)列出了一些代表性样品的测试结果。下面分别予以说明。

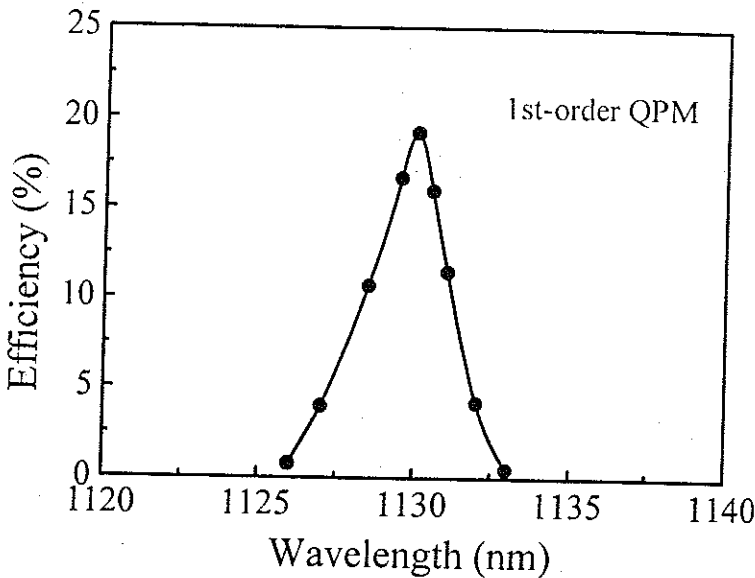
表(3.2-1):

样品 编号	厚度 (mm)	周期 ( $\mu\text{m}$ )	畴层数	波动 (%)	波长 (nm)	$\eta$ (%)	QPM 阶数
1	0.98	6.8	290	5	770	1.60	3
2	1.50	8.3	360	2	810	3.8	3
3	0.62	2.8	440	5	815	3.0	1
4	0.52	3.5	300	5	870	3.8	1
5	0.78	3.4	460	5	860	4.2	1
6	2.00	5.2	770	2	980	24.0	1
7	2.20	6.4	690	7	1026	17.0	1
8	1.90	8.3	460	2	1130	19.8	1

#### 一、绿光发生

选择两块光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 样品,样品厚度分别为 2.20mm 和 1.90mm(上表样品 7、样品 8),其平均调制周期经测量分别为 6.4 $\mu\text{m}$  和 8.3 $\mu\text{m}$ ,对应着 690 层和 460 层的连续片畴数,周期波动分别控制在 7%和 2%。通过调节 OPO

的输出波长并分别测量不同波长对应的倍频效率从而可定出这两块样品的最佳匹配基波波长分别为 1026nm 和 1130nm。这与由平均调制周期导出的理论值完全符合，说明我们的周期测量具有很好的准确性。在固定基波波长情况下，调节基波能量，我们得到了高达 17.0% 和 19.8% 转换效率的 513nm 和 565nm 的高效绿光输出且器件运行稳定，无光损伤现象。图(3.2-2)表示了对厚度为 1.9mm 的样品的皮秒倍频效率与基波波长的关系曲线。可以看出，该样品的波长接受带宽约为 3nm。

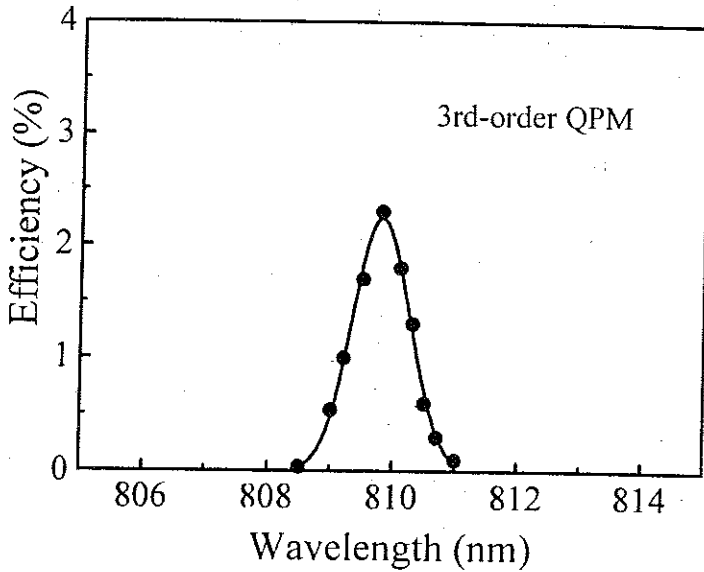


图(3.2-2) 样品 8 皮秒倍频效率与基波波长关系

### 二、蓝光发生

表(3.2-1)中的样品 2 至样品 6 被用来进行蓝光倍频特性的研究。其对应匹配波长从 810nm 到 980nm，表现了光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 在整个蓝光波段的良好倍频能力。其中样品 2 采用了三阶准位相匹配技术倍频 810nm 基波出 405nm 蓝光，样品调制周期 8.3 $\mu$ m，周期波动约 2%。虽然三阶准位相匹配会带来倍频效率的降低，但由于降低了晶体生长的难度且易于控制周期波动容易制成较厚的样品，

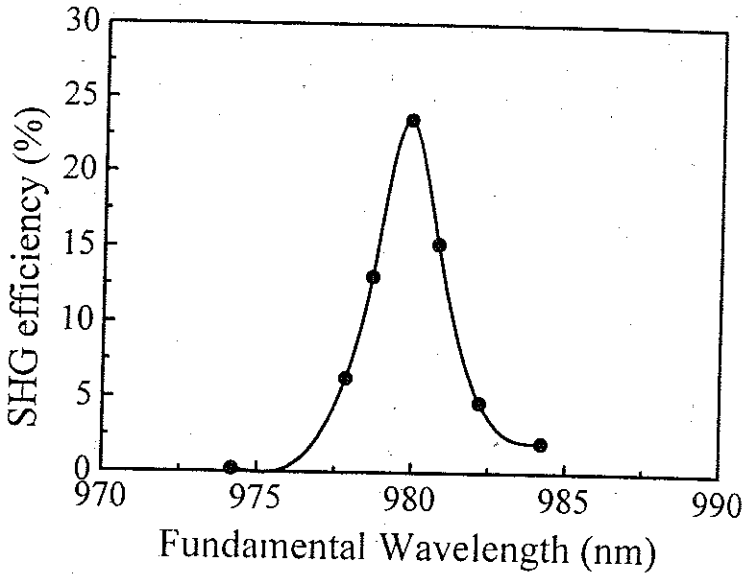
因此在实际倍频器件的设计中，往往是一种更为有效的方案。与样品 3 的结果对比可以清楚地看出这一点。图(3.2-3)表示了样品 2 的倍频效率与基波波长的关系。其三阶准位相匹配波长接受带宽约为 1.5nm。



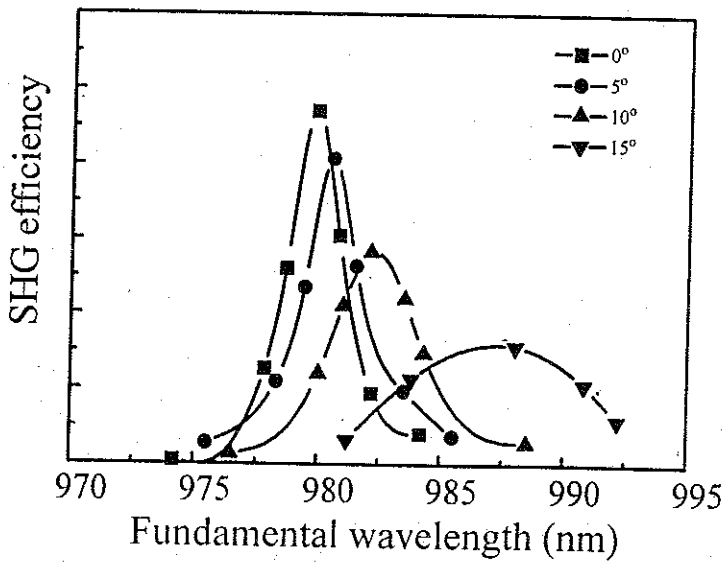
图(3.2-3) 样品 2 三阶准位相匹配皮秒倍频效率与基波波长关系

值得一提的是我们对样品 6 在 980nm 基波输入时的倍频结果。该样品厚度 2mm，调制周期 5.2 $\mu$ m，周期波动 2%。应用一阶准位相匹配，490nm 蓝光转换效率高达 24%。该结果在本领域具有领先水平。图(3.2-4)表示了该样品在正入射情况下的皮秒倍频效率曲线，其接受带宽为 2nm。将晶体绕 c 轴依次旋转 5°、10°、15°并分别进行倍频效率测试，可以揭示出该样品更为丰富的倍频特性。其结果表示在图(3.2-5)中。可以看出，随着晶体转角的增大，倍频效率降低，接受带宽增大，最佳匹配波长红移。当晶体转角为 10°时，最大倍频效率降低至正入射时的一半左右。这说明可以利用样品转角改变匹配波长，如配合基波光源的调节，可以制成可调谐的蓝光倍频器。另外，样品高达 10°的允许转角说明这种皮秒脉冲蓝光倍频器具有极高的容忍性和稳定性。而且，进一步考虑到近红外半

导体激光器大的光束发散角，我们的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  与其他非线性光学材料相比就具有了更好的与半导体激光的匹配能力从可以获得更高的转换效率。



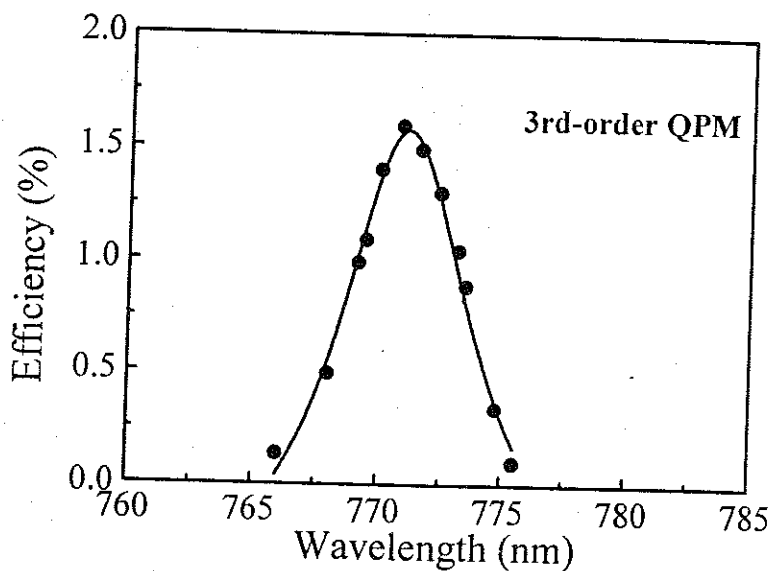
图(3.2-4) 样品 6 皮秒倍频效率与基波波长关系



图(3.2-5) 样品 6 不同转角时的皮秒倍频效率与基波波长关系

### 三、紫光发生

应用一块厚度为 0.98mm 的光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 晶体样品 (样品 1)。我们对 770nm 的皮秒脉冲激光实现了倍频并获得 385nm 的紫光发生<sup>[3]</sup>。该样品调制周期为 6.8 $\mu$ m, 周期波动小于 5%。在三阶准位相匹配下获得了效率为 1.6% 的二次谐波输出。(图(3.2-6)) 是该样品的倍频效率曲线, 接受带宽为 4nm 左右。在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中实现 385nm 的紫光发生是我们在国际上首次获得的。注意到目前在激光音响中普遍使用的是 780nm 左右的近红外半导体激光器, 对这个波段的倍频也就具有了极好的产业化前景。

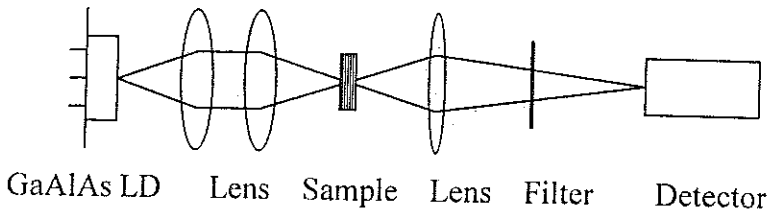


图(3.2-6) 样品 1 三阶准位相匹配皮秒倍频效率与基波波长关系

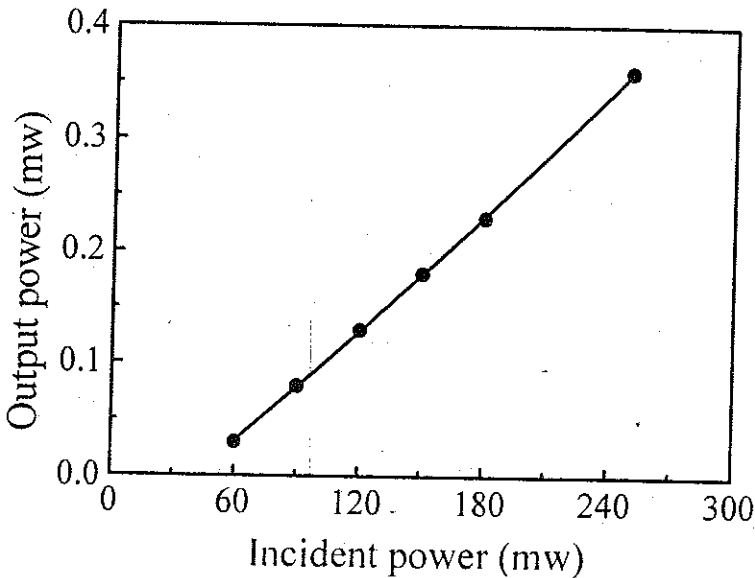
### § 3.3 对半导体激光器的直接倍频及小型蓝光倍频器的研制

从前文的大量分析、比较可以看出, 光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 在近红外半导体激光器直接倍频方面应具有极优秀的性质。于是, 我们利用一块厚度为 1.5mm, 调制周期 8.3 $\mu$ m 的光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 晶体样品, 在中科院上海光机所激光技术开放实验室, 采用 810nm 的 GaAlAs 阵列式半导体激光器, 在室温下进行了直

接蓝光倍频。该激光器的输出为连续、多模、线偏振。偏振方向垂直水平面。实验中使样品  $c$  轴平行于基波的偏振方向，沿  $a$  轴方向通光。用两片  $\Phi 50\text{mm}$ ， $f=50\text{mm}$  的透镜对出射红外光准直、聚焦并直接入射到晶体表面（未镀增透膜）。晶体出射光经红外滤色片滤去红光成分后用一分辨率为  $1\mu\text{W}$  的激光功率计测量其倍频光强，然后再移去晶体和滤色片测量基波功率。图(3.3-1)是该蓝光倍频器原型器件的结构示意图。图(3.3-2)表示了  $405\text{nm}$  蓝光输出功率随基波功率的增加关系。在入射红外光功率为  $250\text{mW}$  时，倍频光输出达  $0.35\text{mW}$ ，转换效率为  $0.13\%$ 。

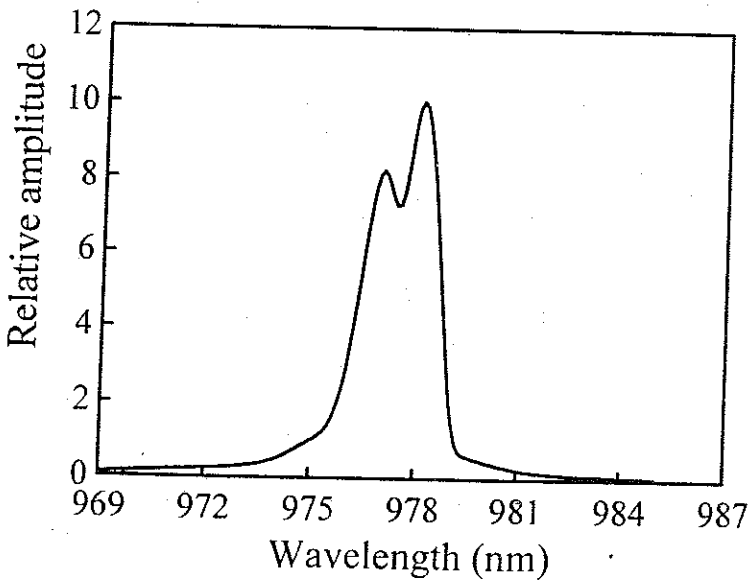


图(3.3-1)  $405\text{nm}$  小型蓝光倍频器示意图



图(3.3-2)  $405\text{nm}$  倍频蓝光功率与基波功率关系

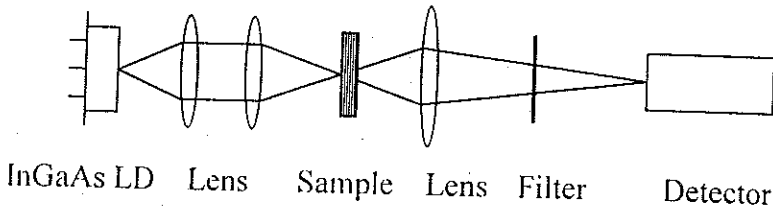
当然，0.35mW 的蓝光输出还未能达到实用化水平。其主要原因在于三阶准位相匹配带来的倍频效率的降低。但是，由于 810nm 对应的相干长度仅为 1.36 $\mu$ m，生长一阶准位相匹配的样品又较为困难。为此，我们进一步在本实验室进行了一系列对 978nm InGaAs 半导体激光器的蓝光倍频测试，并在此基础上设计出相应的原型器件。由于 980nm 对应着较长的相干长度（2.6 $\mu$ m），因而易于生长出符合需要的具有稳定周期的一阶准位相匹配样品。在实验中，我们选用了厚度为 2-3 毫米的若干块光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 样品进行了测试。样品周期为 5.2 $\mu$ m，周期波动控制在 5%以内。我们所用的半导体激光器为 SDL-6362-P1 型，输出波长 978nm，输出光束为连续多模线偏振。图(3.3-3)是该激光器的输出谱线特性。



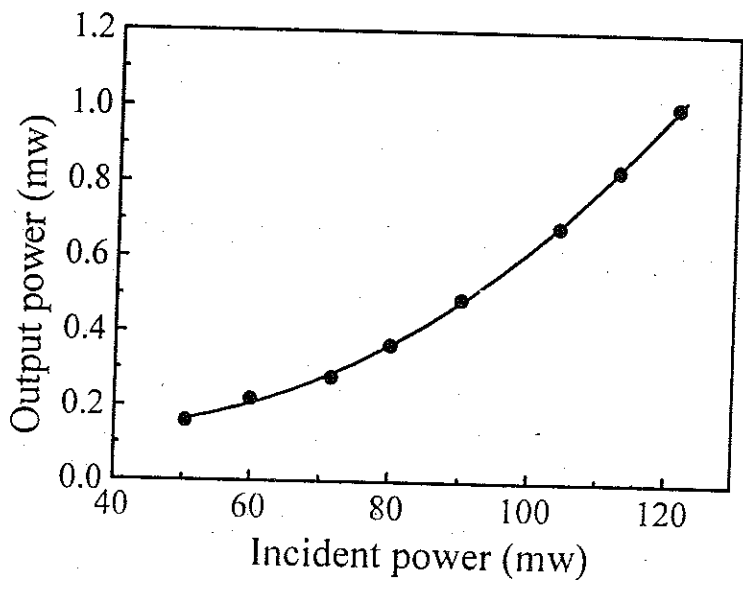
图(3.3-3) 980nm InGaAs 半导体激光器输出谱线特性

测试过程中晶体沿 a 轴通光，基波偏振方向平行于晶体 c 轴，输出光束经一  $\Phi$ 10mm， $f=15$ mm 的凸透镜扩束后，由一  $\Phi$ 50mm， $f=15$ mm 的凸透镜会聚后

直接进入晶体样品。出射光同样经滤波后聚焦入探测器进行测量。图(3.3-4)是测试光路示意图。为提高倍频效率，样品表面镀以多层介质膜，使入射面对基波高透谐波全反；出射面对基波全反谐波高透。这样，晶体有效长度将增加近两倍。实验中，当基波功率为 120mW 时。我们在好几块样品中得到了 1.0mW 左右的稳定蓝光输出，倍频效率为 0.8%<sup>[5,6]</sup>。图(3.3-5)表示了一块典型样品的 489nm 蓝光输出功率随基波功率的变化关系。



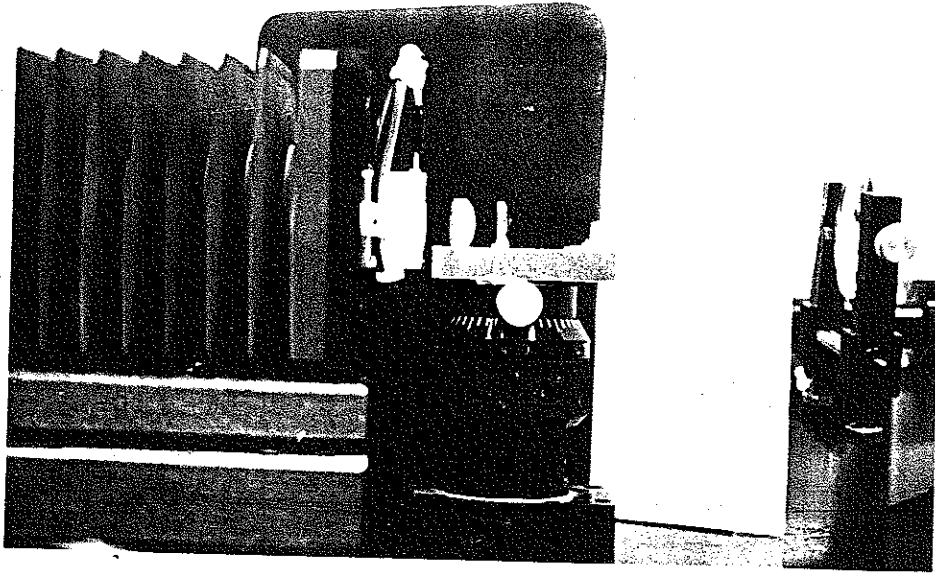
图(3.3-4) 489nm 小型蓝光倍频器示意图



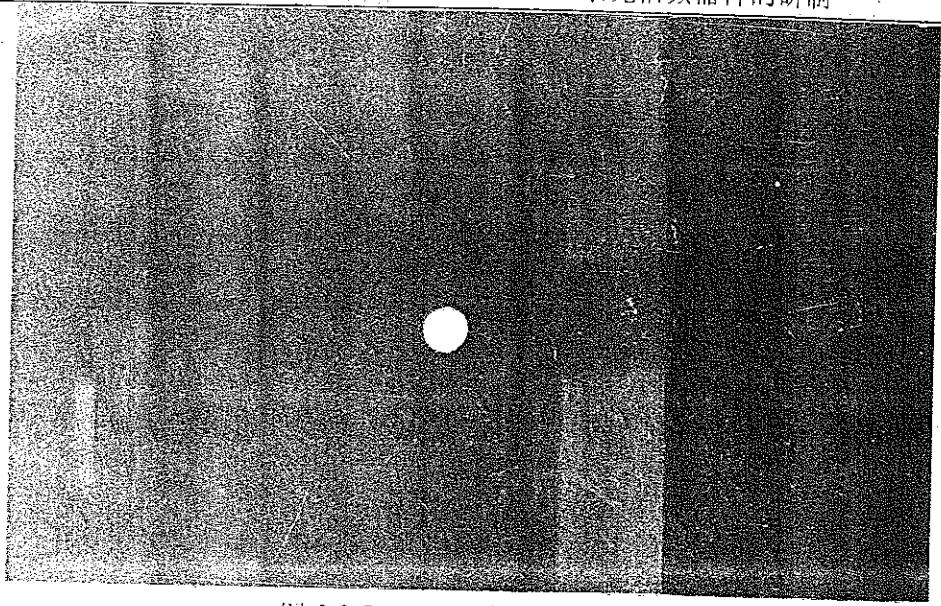
图(3.3-5) 489nm 倍频蓝光功率与基波功率关系

在多次倍频测试的基础上，我们设计了一个小型紧凑的蓝光倍频器原型（见

图(3.3-6))，改用两个 $\Phi 15\text{mm}$ ， $f=15\text{mm}$ 的凸透镜对红外光准直、聚焦，同样得到了  $1\text{mW}$  左右的蓝光输出<sup>[2]</sup>。图(3.3-7)是该倍频器的输出蓝光光斑照片。该激光器在我们实验室连续运行 10 小时以上，通过空调在  $10\text{ }^\circ\text{C}$  范围内调节室温，蓝光输出稳定。这说明该倍频器良好的工作性能。同时， $1\text{mW}$  的稳定蓝光输出也基本上达到了实用水平。就我们所知，这是本领域迄今为止对半导体激光器直接倍频的最佳结果。



图(3.3-6) 489nm 小型蓝光倍频器原型照片



图(3.3-7) 489nm 蓝光光斑照片

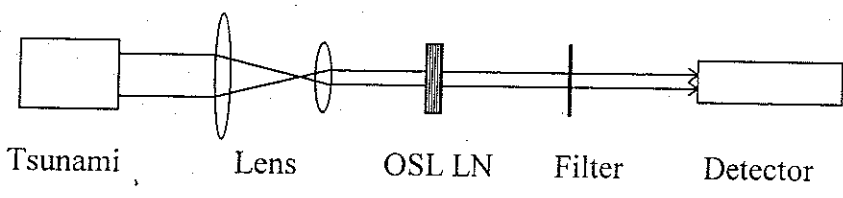
### § 3.4 光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$ 中的飞秒倍频蓝、紫光发生

近年来,超短脉冲特别是飞秒技术引起了人们极大的关注,并在原子、分子、半导体中飞快过程的研究方面发挥了巨大作用。特别是随着锁模 Ti:sapphire 激光器的发展<sup>[7]</sup>,高重复频率可调谐的近红外飞秒脉冲光源<sup>[8]</sup>已走向市场,目前,已有脉宽短至 8fs 的近红外光源见诸报道<sup>[8,9]</sup>。然而,在许多应用领域,如对一些宽带隙半导体的研究,则需要更短波长的超短脉冲。一般来讲,人们都是利用非线性光学晶体如  $\text{LiNbO}_3$ 、BBO 等材料对近红外超短脉冲倍频以获得蓝、紫光。在技术上有直接倍频<sup>[10]</sup>、腔内倍频<sup>[11]</sup>、外加共振腔倍频<sup>[12]</sup>等多种方案。但是就我们所知,所有这些方法均是基于传统的位相匹配技术,目前尚未有利用准位相匹配技术实现飞秒脉冲倍频的报道。

光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  这一优秀的非线性光学晶体的出现使得准位相匹配飞秒脉冲倍频成为了可能。我们从而可以  $\text{LiNbO}_3$  的全透光波段通过倍频、和频、差频、参量放大及振荡等多种方法获得高效的不同波长的飞秒脉冲。此外,飞秒脉冲由于其极短的脉冲宽度使得其峰值功率大大超过了其他光源,这显然有利于频率转换效率的提高。飞秒脉冲激光的高光损伤阈值及周期性畴结构带来  $\text{LiNbO}_3$

抗光损伤能力的提高<sup>[13]</sup>甚至使得利用光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 对更高峰值功率的较低重复频率的 Ti:sapphire 光放大器的倍频成为可能。当然, 进行飞秒脉冲倍频就必须考虑到群速失配 ( GVM ) 所引起的脉宽展宽效应。这就要求非线性光学晶体有高的非线性系数和短的作用长度。而光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 由于采用准位相匹配技术因而可以利用其最大的非线性系数  $d_{33}$ , 这就使得我们可以利用较薄的样品得到高的飞秒脉冲蓝、紫光输出, 从而减弱脉冲展宽效应。总之, 我们的分析表明, 光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 晶体是一种非常适合对近红外飞秒脉冲进行倍频的非线性光学材料。为此, 我们在中科院物理所光物理开放实验室对不同调制周期、不同样品厚度的多块光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 晶体样品进行了一系列飞秒脉冲倍频测试。

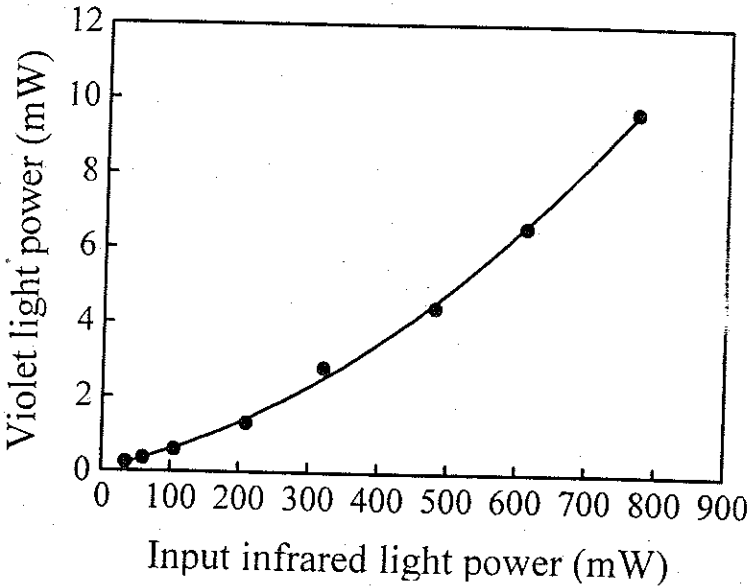
我们的基波光源是一台光谱物理 ( Spectra-Physics ) 公司出品的 Ar<sup>+</sup>泵浦的 90fs, 82MHz 的 Ti:sapphire 激光器 ( Tsunami )。输出线宽约 8.0nm, 输出光束为平行线偏振光, 光束直径为 3mm, 经两片焦距分别为 8mm 和 4mm 的凸透镜压束后光束直径变为 1.5mm, 并直接入射到未镀膜的表面。同样利用红外滤色片滤去基波进行测量。图(3.4-1)是测试光路示意图。



图(3.4-1) 光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 飞秒脉冲倍频光路示意图

首先, 我们进行了飞秒脉冲紫光倍频实验[14]。两块待测样品平均调制周期为 7.2 $\mu$ m ( 样品 1 ) 和 6.9 $\mu$ m(样品 2 ), 周期波动分别为 4.0%和 3.5%, 样品厚度为 2.8mm 和 0.8mm, 样品通光面 3mm $\times$ 3mm(b $\times$ c)见方, 通光方向为 a 轴, 偏振方向沿 c 轴。

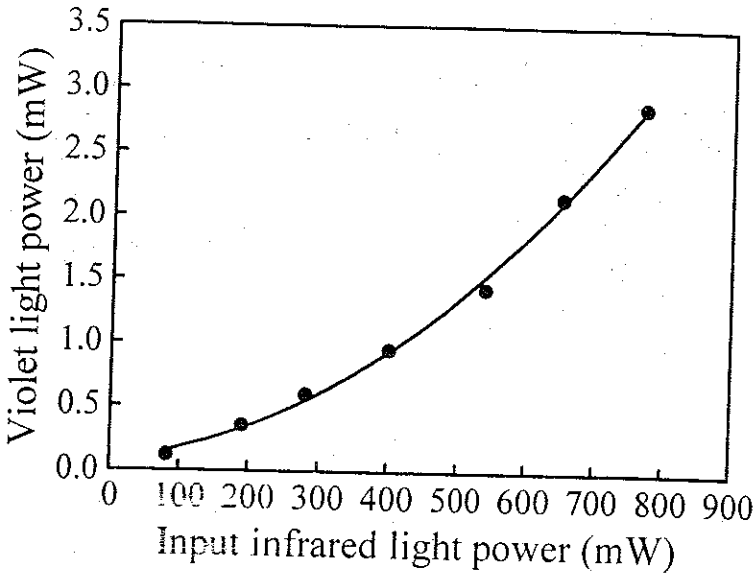
通过调节 Ti:sapphire 激光的输出波长, 可以定出样品 1 的最佳准位相匹配基波波长为 780nm。图(3.4-2)表示了 390nm 紫光输出功率与入射红外光功率的关系。可以看出紫光功率随基波功率增加的二次方关系。当基波功率升至 770mW, 紫光输出功率达 9.7mW 且晶体未发生光损伤。二次谐波转换效率为 1.3%。



图(3.4-2) 样品 1 中 390nm 紫光输出功率与入射红外光功率的关系

图(3.4-3)是样品 2 的测试结果, 其最佳匹配基波波长为 770nm。同样, 用 770mW 基波入射, 输出了 2.9mW 的 385nm 稳定紫光, 转换效率达 0.4%。但是由于样品 2 厚度仅为 0.8mm 且准位相匹配理论预言的转换效率应正比于样品厚度的平方。而我们的实验结果,  $(\eta/L^2)_{\text{样品 2}} : (\eta/L^2)_{\text{样品 1}} = 3.7:1 > 1$  ( $\eta$  为转换效率,  $L$  为样品厚度), 即样品 2 单位平方长度的转换效率远大于样品 1。另外, 样品 2 的较薄厚度也使得 GVM 较小。这样看来, 样品 2 更适合对飞秒脉冲的倍频。然而, 是什么原因造成了理论和实验结果的如此偏差呢? 我们认为样品 2 较好的周期性也许是一个影响因素, 但若要从根本上解释则必须对样品的接受带宽作一

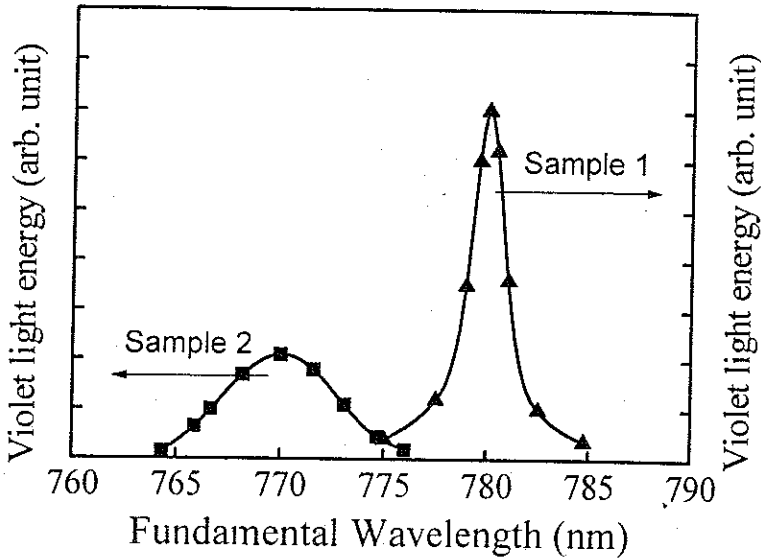
仔细的测量。



图(3.4-3) 样品 2 中 385nm 紫光输出功率与人射红外光功率的关系

我们选用本实验室的一台可调谐脉冲染料激光器 ( ND6000:Continuum co.) 作为基波光源来测量样品接受带宽。该激光器输出线宽仅  $0.2\text{cm}^{-1}$ ，脉宽 8ns。实验装置基本与飞秒倍频时相同。图(3.4-4)表示了这两块样品中输出紫光脉冲能量与基波波长的关系。其最佳匹配波长仍然是 780nm (样品 1) 和 770nm (样品 2)，与飞秒倍频测试结果一致。图中样品 1 接受带宽约 2.0nm。据准位相匹配理论，既然样品 1 厚度是样品 2 的 3.5 倍，样品 2 的接受带宽就应是样品 1 的 3.5 倍左右。实测结果如图所示为 6.4nm，略小于理论值。但是无论是样品 1 还是样品 2，接受带宽都小于飞秒脉冲的 80nm 的线宽。于是仅有部分基波光能得到有效倍频而相当一部分红外光由于不在接受范围以内而白白浪费了。因此，鉴于飞秒脉冲的这种宽谱线的光束特性，寻求非线性光学晶体的接受带宽与激光线宽的最佳匹配就成了对飞秒脉冲倍频要考虑的首要问题之一。显然，这就不难解释为何  $(\eta/L^2)_{\text{样品 2}}$  大大超过  $(\eta/L^2)_{\text{样品 1}}$ ，正是由于样品 2 的宽接受带宽造成

其与飞秒脉冲的更佳耦合从而使得它相对于样品 1 具有更好的飞秒倍频特性。因此，为适应飞秒脉冲倍频的需要，对光学超晶格晶体的接受带宽的研究就显得十分重要。近年来，人们已经进行了一些这方面的尝试，试图通过光学超晶格的人工设计增加样品的接受带宽<sup>[15,16]</sup>。这样，相对于传统位相匹配条件下的较小且固定的样品接受带宽，光学超晶格晶体的宽接受带宽特别是其可调性就成了一个突出的优点。我们希望将来的接受带宽控制技术能使飞秒脉冲倍频具有更高的转换效率。



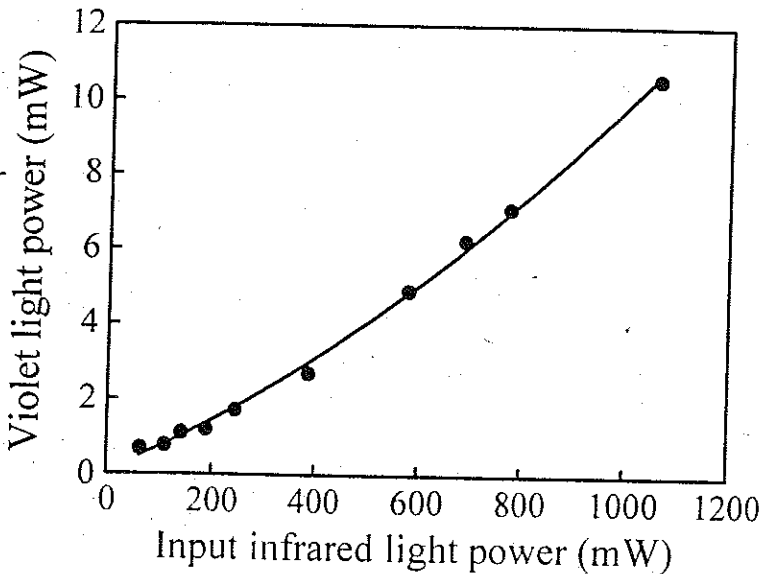
图(3.4-4) 样品 1 和样品 2 纳秒脉冲倍频紫光能量与基波波长光系

除了对紫光倍频以外，我们还对若干块调制周期稍大的光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 样品进行了飞秒脉冲倍频测试，获得了高效的蓝光及蓝紫光输出。表(3.4-1)列出了其中的一些结果。

表(3.4-1):

样品编号	厚度 (mm)	周期 ( $\mu\text{m}$ )	周期波动	波长 (nm)	基波功率 (mW)	谐波功率 (mW)	效率 (%)	QPM 阶数
3	1.0	9.0	5%	832	720	2.9	0.4	3
4	0.8	9.4	2%	842	750	6.4	0.85	3
5	1.5	8.0	3%	804	1060	10.58	1.0	3

其中样品 3 调制周期为  $9.0\mu\text{m}$ ，样品厚度  $1.0\text{mm}$ ，在  $720\text{mW}$  的  $832\text{nm}$  红外光入射情况下，输出  $2.9\text{mW}$  的蓝光，转换效率为  $0.4\%$ 。样品 4 调制周期  $9.4\mu\text{m}$ ，样品厚度  $0.8\text{mm}$ ，最佳匹配基波波长为  $842\text{nm}$ ，当入射基波功率达  $750\text{mW}$  时，获得了  $6.4\text{mW}$  的蓝光输出，转换效率为  $0.85\%$ 。样品 5 调制周期  $8.0\mu\text{m}$ ，厚度  $1.5\text{mm}$ 。在该样品的测试过程中，我们有意增大了基波光功率，在  $1.06\text{W}$  的  $804\text{nm}$  基波入射情况下，得到了  $10.58\text{mW}$  的  $402\text{nm}$  蓝紫光输出。且未发现光损伤，图(3.4-5)表示了该样品的二次谐波输出功率与入射基波功率的关系，与准位相匹配理论预言的不同，倍频光输出功率与基波功率的二次方关系不很明显，但其原因尚不十分清楚。



图(3.4-5) 样品 5 中  $402\text{nm}$  蓝紫光输出功率与入射红外光功率的关系

当然，飞秒倍频本身还有许多丰富且有意义的特性，但由于实验条件限制，未能作更深入的研究。比如由于缺乏相应的相关仪，倍频光脉冲宽度无法测量，从而无法系统研究光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  中的脉冲展宽效应。我们希望今后实验条件的改进能允许我们作更深入细致的研究。

### § 3.5 小结

在本章中，我们对不同基波光源情况下的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的倍频特性进行了系统研究，获得了从绿光到蓝光、紫光整个光谱范围内的从连续光到纳秒、皮秒乃至飞秒脉冲的有效二次谐波输出，并设计出相应的倍频器原型。其中对 978 nm InGaAs 半导体激光器的直接倍频小型蓝光倍频器获得了大于 1mW 的稳定蓝光输出，初步达到了实用化水平；对皮秒脉冲 OPO 倍频出 490nm 蓝光得到了 24% 的转换效率；首次进行的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  飞秒倍频测试也获得了良好的结果，从而展示了光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体的优秀、全面的非线性光学性质和良好的实用化意义和产业化前景。

参考文献:

1. Y. L. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **59**, 516 (1991).
2. 陆亚林等, 《蓝光倍频光学超晶格 LN 晶体及原型器件研究》, 国家教委技术鉴定文件之《研究报告》(1996).
3. Y. L. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **64**, 3093 (1994).
4. Y. L. Lu, *et al.*, Opt. Lett., **19**, 1037 (1994).
5. Y. Q. Lu, *et al.*, Electron. Lett., **32**, 336 (1996).
6. Y. L. Lu, Y. Q. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., in press (1996).
7. D. E. Spence, *et al.*, Opt. Lett., **16**, 42 (1991).
8. A. Stingl, *et al.*, Opt. Lett., **20**, 602 (1995).
9. J. Zhou, *et al.*, Opt. Lett., **19**, 1149 (1994).
10. A. Nebel and R. Beigang, Opt. Lett., **16**, 1729 (1991).
11. R. J. Ellingson and C. L. Tang, Opt. Lett., **17**, 343 (1992).
12. S. Backus, *et al.*, Opt. Lett., **19**, 399 (1994).
13. G. A. Magel, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **56**, 108 (1990).
14. Y. Q. Lu, *et al.*, Submitted to Appl. Phys. Lett. (1996).
15. J. Wu, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L1163 (1994).
16. M. L. Bortz, *et al.*, Electron. Lett., **30**, 34 (1994).

## 第四章、自倍频光学超晶格 $\text{LiNbO}_3$

### 及其激光、非线性光学性质

#### § 4.1 引言

近年来,随着大功率半导体激光器的发展,半导体二极管泵浦固体激光器的研究工作有了很大的进展。由于二极管泵浦的固体激光器具有效率高、寿命长结构紧凑和波长多样性的特点,在光通信、激光雷达、空间武器、医学和原子物理等方面有良好的应用前景,从而引起了世界各国许多科研机构 and 公司的广泛重视<sup>[1-4]</sup>。与半导体激光器的直接输出相比,二极管泵浦的固体激光器的光束准直性和单色性都可以得到大大的提高。为了进一步拓宽光谱范围,特别是将这种小型固体激光器的光谱推向蓝、绿光范围,利用非线性光学材料对其进行进一步的频率转换是一个简便易行的方法。然而,对这种激光器的直接倍频难以获得高转换效率,进行腔内倍频又会增加谐振腔的插入损耗,从而增加泵浦阈值。因此,相比而言,选用兼具激光与非线性光学性质的自倍频材料,在二极管泵浦下直接获得短波长激光输出就显得具有相当大的吸引力。

目前,人们对自倍频材料生长和物性研究已进行了近十年的探索,并发展了两种具有代表性的自倍频材料,一种是 NYAB ( $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ )<sup>[5-7]</sup>, 另一种是  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$ <sup>[8-9]</sup>。目前已有了利用这两种材料进行激光振荡和自倍频的报道。然而,作为非线性光学材料,  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  和 NYAB 均属于均匀结构材料,利用位相匹配技术实现自倍频,因而无法充分利用  $\text{Nd}^{3+}$  的丰富光谱特性且不利于在室温下实现自倍频输出。  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的最大非线性系数无法利用, NYAB 的非线性系数也不是太高( $d_{\text{eff}}=1.40\text{pm/V}$ ),且由于其复杂的电畴结构难以获得高质量的单晶。但是,如果我们同样能把准位相匹配技术引入自倍频材料中,即在自倍频材料中诱发光学超晶格结构,就有可能制备出性能得到大大提高的新型自倍频材料。为此,我们仔细研究了不同掺杂的  $\text{LiNbO}_3$  的晶体生长习性,在国际上率先成功研制出两种新型的光学超晶格自倍频材料:光学超晶格

$\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  和  $\text{Er:LiNbO}_3$ ，并进行了相应的光学性质测试。下面将分别予以说明。

#### § 4.2 光学超晶格 $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$ 晶体的生长

$\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  自问世以来就引起了人们的广泛的研究兴趣。由于它含  $\text{Nd}^{3+}$  的优秀激光特性和  $\text{LiNbO}_3$  的电光、非线性光学性质于一身，有可能制成新颖的自倍频、自调 Q 等多功能激光器件。MgO 的掺入又使得其抗光折变损伤能力大大增强<sup>[10]</sup>（合适的 MgO 掺杂可使损伤阈值比  $\text{Nd:LiNbO}_3$  提高一个数量级），从而可以极大地改善器件的工作特性并可得到更高强度的激光输出。1986 年，T.Y.Fan 等人首次在  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  中实现了激光振荡，并进行了自倍频的初步实验<sup>[8]</sup>。此后，利用半导体激光器泵浦  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  也获得了激光输出。在我国，西南技物所、哈尔滨工业大学等单位近年来也进行了不少有关  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的晶体生长习性、光学性质测试及自倍频激光器研制等方面的工作<sup>[9,11,12]</sup>。徐观峰等人首次对  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的折射率进行了详细的测量并得出了具体的 Sellmeier 方程系数<sup>[9]</sup>；李瑞宁等人还在  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  中实现了高达 12.2mW 的连续自倍频绿光输出，接近了实用化水平<sup>[13]</sup>。然而，作为自倍频晶体，普通单畴  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  还有一些不足之处，这主要表现在以下几个方面：

- 一、 $\text{LiNbO}_3$  的最大非线性系数  $d_{33}$  由于无法位相匹配而不能利用。
- 二、不能对  $\text{Nd}^{3+}$  的  $0.9\mu\text{m}^4\text{F}_{3/2}-4\text{I}_{9/2}$  跃迁谱线倍频获得蓝光输出。
- 三、不便于对高增益的  $\pi(\text{E}/\text{c})$  偏振激光实现自倍频输出。由于  $(\text{o}^0, \text{o}^0 \rightarrow \text{e}^{20})$  位相匹配的限制，一般情况下只能实现低增益  $\sigma(\text{E}\perp\text{c})$  偏振自倍频的输出。若在谐振腔中插入  $-\lambda/4$  波片使其波光偏振旋转  $90^\circ$ ，虽然可以实现高增益自倍频输出但谐振腔的插入损耗也会随之增大。

为克服以上困难，引入准位相匹配技术即利用具有周期畴结构的光学超晶格

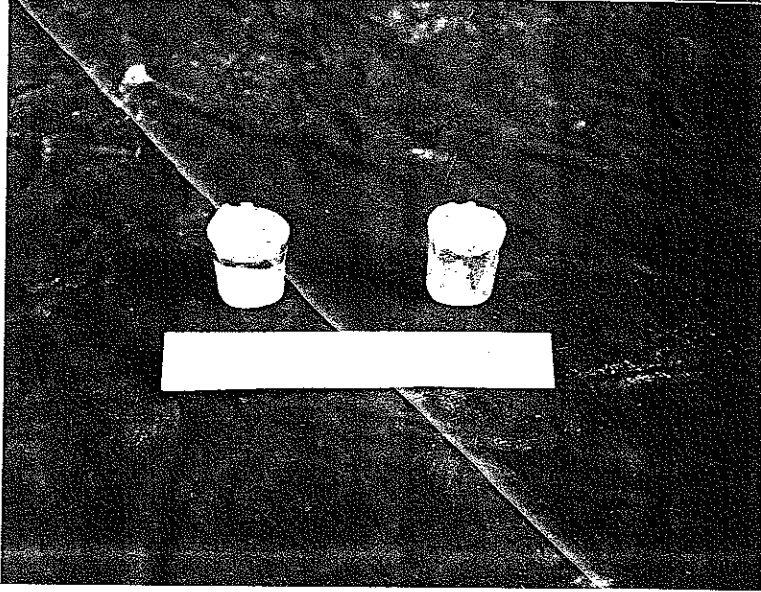
Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 代替普通单畴 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 是一个很好的解决办法<sup>[14]</sup>。

根据前文的讨论, ( $e^0, e^0 \rightarrow e^{20}$ ) 的准位相匹配将能很方便、直接地在室温下实现高增益偏振  $\pi$  情况下的自倍频输出, 并同时利用到 LiNbO<sub>3</sub> 的最大非线性系数  $d_{33}$ , 由于  $d_{33}$  是通常使用的  $d_{31}$  的 7.5 倍, 准位相匹配增强因子将达到  $(d_{33}/d_{31})^2(2/\pi)^2 \approx 23$ , 从而可以大大提高自倍频激光的输出强度。如果选择合适的调制周期, 则不但能获得通常的绿光自倍频输出, 还能对 Nd<sup>3+</sup> 的 0.9 $\mu$ m 谱线自倍频得到蓝光, 而且其光束质量将大大优于可能的蓝光半导体激光器及基于近红外半导体激光器的蓝光倍频器。因而可以在市场竞争中占据较大的优势。为此, 我们进行了光学超晶格 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 的生长探索。

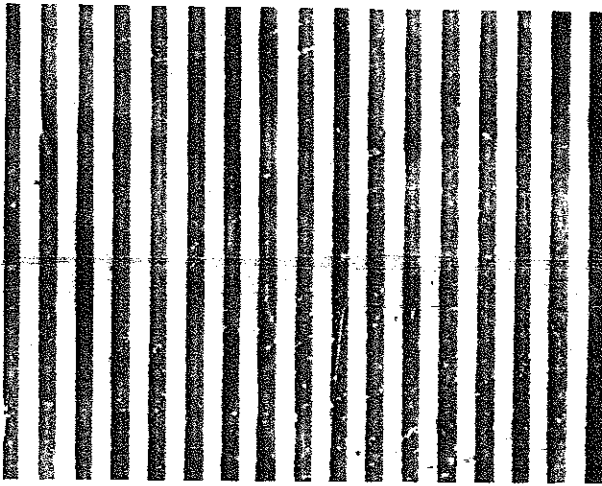
光学超晶格 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 同样采用中频感应加热熔体提拉法生长。配方为同成份点 LiNbO<sub>3</sub> 掺入 5mol% 的 MgO 和 0.3mol%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 所有原料纯度均为 99.99%。晶体生长程序与普通光学超晶格 LiNbO<sub>3</sub> 生长类似。长成的晶体呈绿色或棕绿色, 这主要是由于 Nd<sup>3+</sup> 的影响。晶体透明, 但常有明显的脱溶现象。b 面抛光、侵蚀的结果表明: 晶体有强烈单畴化倾向, 基本上呈左右正负畴对称分布。虽然这种单畴化对普通的 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 是有利的, 但却不利于光学超晶格的形成。为此, 我们对晶体生长的工艺进行了必要的改进。

1. 适当改变提拉速度, 调整降温程序以消除 MgO 析出引起的晶体脱溶。
2. 调整转速以控制固液界面的形状。
3. 适当改变温场以利诱发周期性畴结构。

经过一段时间的探索, 目前, 我们已初步掌握了光学超晶格 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 的特殊生长工艺, 成功地生长出一批符合设计周期, 片畴波动小, 连续畴层数达数百层的光学超晶格 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体。图(4.2-1)是我们生长的几块优质光学超晶格 Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的外观照片。图(4.2-2)是一块晶体的畴结构显微照片, 具有十分规则的周期性。



图(4.2-1) 光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  晶体外观照片



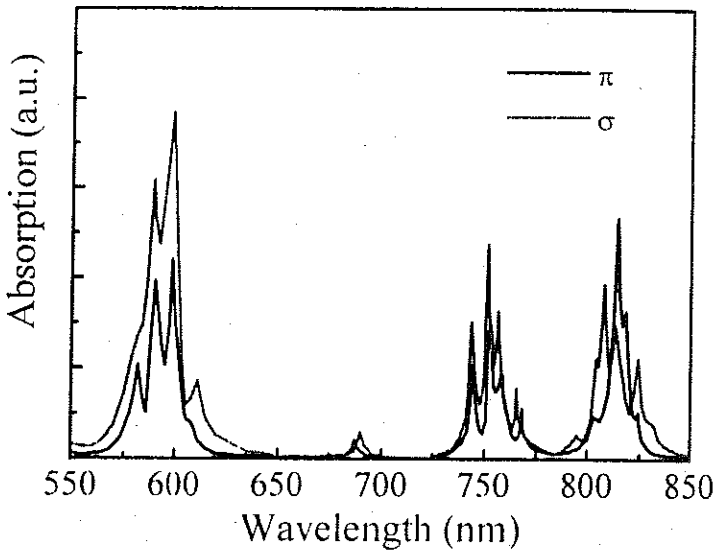
图(4.2-2) 光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  晶体畴结构显微照片

### § 4.3 光学超晶格 $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$ 的激光及非线性光学性质

激光与非线性光学性质是自倍频材料的两种最重要的物理性质,对将来的器件设计和器件性能参数有直接的影响。为此,我们选用一块优质的光学超晶格

$\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  晶体沿  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个光轴方向切割，制成待测样品。测量了其吸收光谱、荧光光谱，并进行了准位相匹配倍频测试。该样品  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个方向厚度分别为 2.5mm、3mm、3mm，调制周期为  $7.5\mu\text{m}$ ，周期波动约 4%。测试中，晶体通光均沿  $a$  轴。

图(4.3-1)是在本实验室用分光光度计测得的光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  晶体 550nm 至 850nm 的吸收光谱，测量温度为 300K。图中实线和虚线分别对应着  $\pi$  偏振和  $\sigma$  偏振。



图(4.3-1) 光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  偏振吸收光谱

由于  $\text{MgO:LiNbO}_3$  在 350-5000nm 范围内都是透明的，所以我们测得的吸收光谱应是  $\text{Nd}^{3+}$  的贡献。每一吸收峰所对应的  $\text{Nd}^{3+}$  电子能级也可由其峰位算出(见表(4.3-1))。显然， $\pi$  偏振和  $\sigma$  偏振情况表现出诸多的差异，但在这个光谱范围内都有三个强吸收带。一个在 600nm 左右，另外两个分别位于 750nm 和 810nm 附近。其中的 810nm 吸收带由于刚好对应着大功率的 GaAlAs 半导体激光器的输出，从而使得利用二极管泵浦成为可能。在这个区域的  $\sigma$  偏振吸收谱上，有三

个明显的吸收峰，峰位分别为 808nm、813nm、824nm。其中 808nm 处吸收最强。但对  $\pi$  偏振而言，吸收谱上只能看出四个连在一起的吸收峰所组成的一个强烈的吸收带，其最高峰位于 814nm，而且这个峰的高度也超过了  $\sigma$  偏振的三个峰。

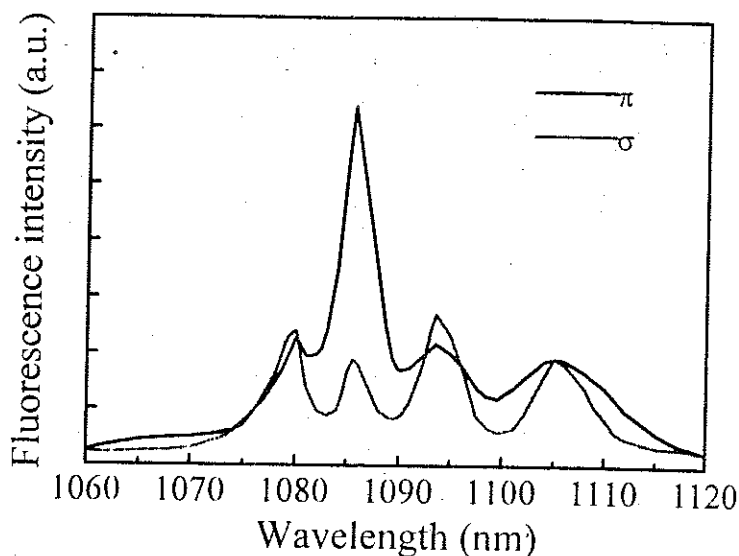
表(4.3-1):

State		${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$	${}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$	${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$
$\pi$	Peak	582, 590,	744, 753,	814
polarization	position(nm)	598	758, 768	
$\sigma$	Peak	589, 599,	744, 751,	808, 813,
polarization	position(nm)	611	756, 765	824

将我们测得的这些光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的数据和普通的单畴  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  作一比较。可以看出，两种材料的吸收光谱十分相近，但是峰位和各峰相对高度还是有一些不同之处。如图(4.3-1)中  $\pi$  偏振的 753nm 峰比 758nm 峰高出很多。但在单畴  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的吸收谱中，这两个峰的峰高却基本相等<sup>[15]</sup>。也许这种不同缘于  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  中周期性畴结构对  $\text{Nd}^{3+}$  能级的影响，但物理原因尚不清楚。

利用中科院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室的一台可调谐连续  $\text{Ti:sapphire}$  激光器，我们还进行了光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  晶体的荧光光谱的测试。我们所用的泵浦光波长为 814nm，由一台高精度的傅立叶分析光谱仪对激发荧光进行记录、分析并直接在计算机上输出其光谱曲线。图(4.3-2)是我们测得的 1.09 $\mu\text{m}$  附近的样品荧光光谱，对应的能级跃迁为  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ 。可以看出， $\pi$  偏振和  $\sigma$  偏振的 4 个荧光峰位置基本一致，分别位于 1080nm、1085nm、1093nm 和 1108nm，但对  $\sigma$  偏振而言，1093nm 对应着最强峰，而  $\pi$  偏振 1085nm 的荧光峰不但比同偏振的其他三个峰高，也远远超过了  $\sigma$  偏振的 1093nm 峰。这说明  $\pi$  偏振的确是高增益的。对比文献报道的结果，我们测出的光学超晶格

$\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的荧光光谱与单畴  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  基本相同。当然，峰值与峰位还稍有差别。

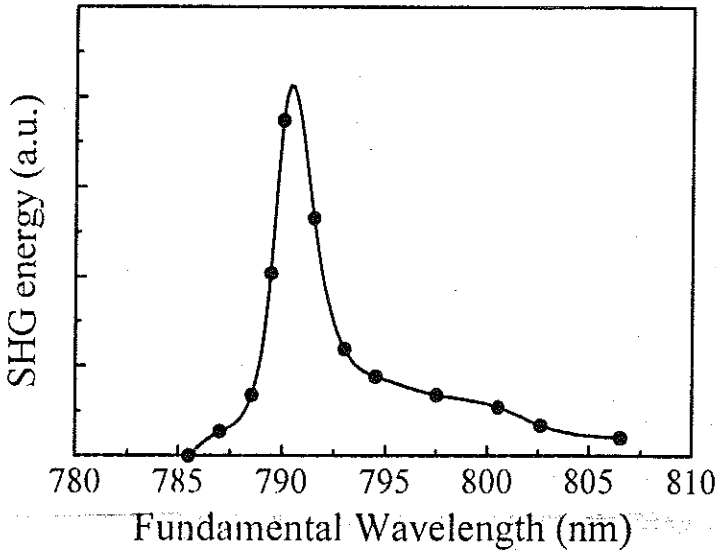


图(4.3-2) 光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  荧光光谱

吸收光谱和荧光光谱的测量，可以使我们确定合适的泵浦光源，并设计出相应的谐振腔。然而全面了解自倍频晶体的物性，还离不开对其非线性光学性质的测量。但是，由于缺乏合适的 1064nm 以上的光源，我们未能对光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的一阶准位相匹配情况下的倍频特性进行直接测量，仅仅测量了其三阶准位相匹配的二次谐波发生特性，再由准位相匹配的理论推出其一阶准位相匹配时的一些有用信息。

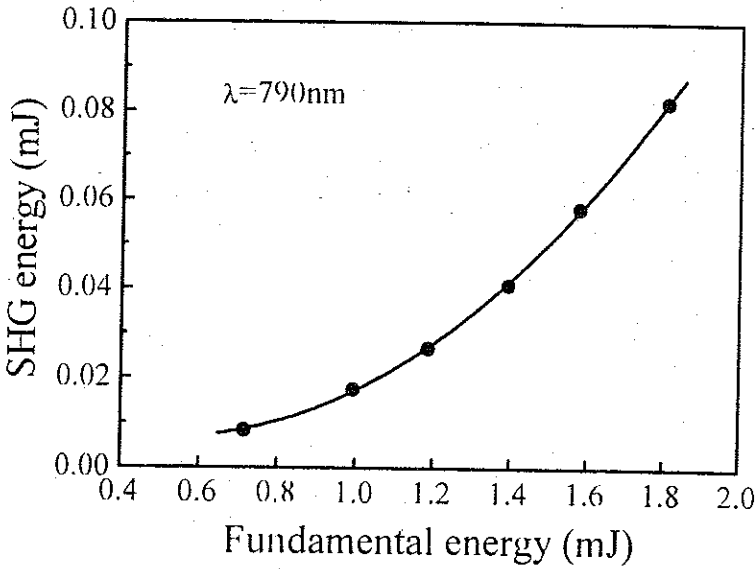
我们所用的基波光源是本实验室的一台  $\text{Nd:YAG}$  泵浦的可调谐脉冲染料激光器 (ND6000, Continuum CO.)。该激光器输出线宽  $0.2\text{cm}^{-1}$ ，脉宽 8ns，重复频率 10Hz。采用一焦距为 30cm 的凸透镜对基波光聚焦。使偏振方向沿待测样品的 c 轴以与  $\pi$  偏振相对应。图(4.3-3)表示了倍频光每脉冲能量与基波波长的关系。可以看出该样品三阶准位相匹配最佳匹配波长为 790nm，接受带宽约 2nm。

与以往的结果不同，该曲线左右不对称，在长波一侧出现一个较宽的鼓包。这可能与  $\text{Nd}^{3+}$  的吸收有关且倍频光已接近  $\text{LiNbO}_3$  的紫外吸收边， $\text{LiNbO}_3$  的本征吸收也会增加，从而也会影响倍频调谐曲线的形状。根据准位相匹配理论<sup>[16]</sup>及徐观峰等人得出的  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  的 Sellmeier 方程系数<sup>[9]</sup>，该样品一阶准位相匹配最佳匹配波长为 1088nm，刚好接近 1085nm 的光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  最强荧光峰。若适当改变晶体的调制周期，还可以使最佳匹配波长恰等于 1085nm，从而实现对高增益的  $\pi$  偏振的自倍频绿光输出。



图(4.3-3) 光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  中三阶准位相匹配倍频光单位脉冲能量与基波波长的关系

图(4.3-4)是以上所测样品对 790nm 基波倍频时的二次谐波单脉冲能量与基波脉冲能量的关系曲线。谐波能量正比于基波能量的平方。这说明晶体中未发生光折变损伤。当基波能量达 1.8mJ，我们获得了 0.08mJ 的 395nm 紫光输出，转换效率达 4.4%。



图(4.3-4) 光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  中  
三阶准位相匹配倍频光单位脉冲能量与基波能量的关系

总之，我们的激光及非线性光学测试结果表明，光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  晶体是一种可以在室温下实现高增益  $\pi$  偏振自倍频绿光输出的优秀自倍频材料，并将具有较高的转移效率。目前，有关这种绿光自倍频激光器的研制正在进行之中。对应  $0.9\mu\text{m}$  谱线自倍频输出的短周期光学超晶格  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  晶体也已开始生长并取得了一定的进展。

#### § 4.4 光学超晶格 $\text{Er:LiNbO}_3$ 的生长

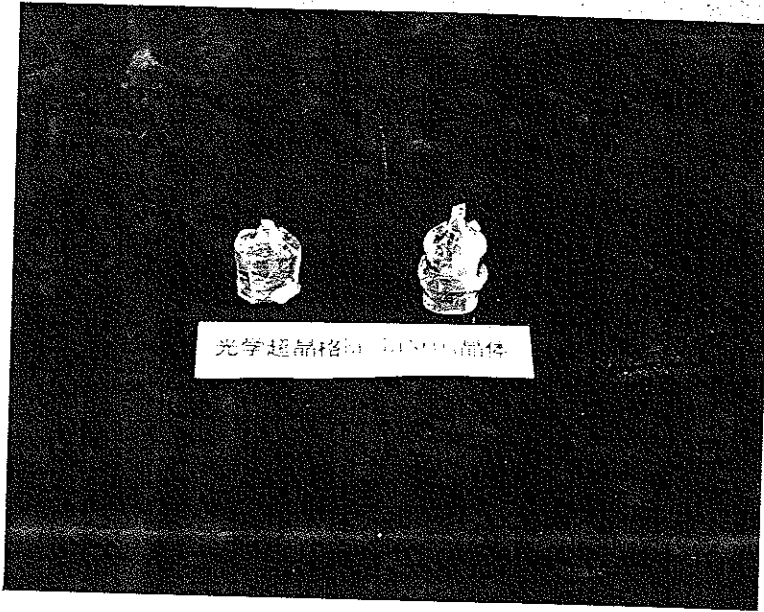
$\text{Er}^{3+}$  离子激活的激光材料由于其发光波长为  $1.5\mu\text{m}$  左右，刚好对应着通讯光纤的一个低损耗的窗口而引起人们广泛注意。通常选用  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ 、 $\text{LiYF}_4$ 、 $\text{YAIO}_3$  和  $\text{YAG}$  等晶体作为  $\text{Er}^{3+}$  掺杂的基质材料<sup>[17-20]</sup>。但有关掺  $\text{Er}$  的  $\text{LiNbO}_3$  晶体的生长和物性研究的报道还不多见。然而，由于  $\text{LiNbO}_3$  优秀非线性光学和电光特性，以及作为未来集成光学基片材料的前景， $\text{Er:LiNbO}_3$  就有可能成为一种多功能

的光电子功能材料而在高技术领域得到广泛应用。进一步考虑到  $\text{Er}^{3+}$  的频率上转换性质，特别是其上转换红、绿、蓝光发光能力使得  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  在光纤通讯、信息存贮、彩色显示等热门领域具备了十分吸引人的应用前景。若能进一步在  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  中诱发出周期性畴结构制成光学超晶格  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  晶体则其将具备更为丰富有趣的物性。因此，继光学超晶格  $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  之后，我们又开始了光学超晶格  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  晶体生长的初步尝试。

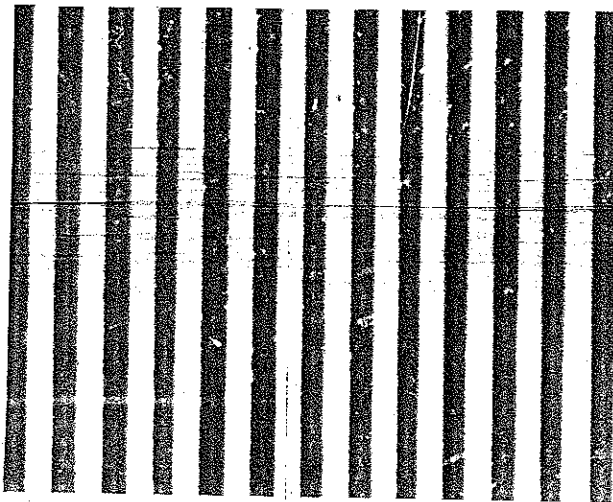
在同成份比的  $\text{LiNbO}_3$  中掺入 0.5mol% 的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  即可进行  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  晶体的生长。所有原料纯度均为 99.99%。晶体生长工艺基本类似于普通光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的生长。但略有调整。经过一段时间的摸索，目前我们已成功生长出一批  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  晶体。晶体外形与 a 轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  类似，但颜色呈粉红色，图(4.4-1)是晶体外观照片。将长成晶体沿 b 面切割、研磨、抛光并置于侵蚀液中侵蚀。肉眼即可观察到晶体表面反射出的彩色衍射光，这说明已在晶体中成功地诱发出了周期性的铁电畴结构。图(4.4-2)是晶体畴结构的显微照片，从中可以看出规则的周期性明暗条纹。然而，就已生长的光学超晶格  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  晶体而言，连续片畴数还不是很多，周期稳定性也有待提高。目前，有关光学超晶格  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  晶体的生长工艺改进及其吸收谱、荧光谱等重要光学性质的测量工作正在进行中。

#### § 4.5 小结

总之，我们的光学超晶格  $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  及  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$  晶体的成功生长及其激光、非线性光学性质的测试结果表明：稀土掺杂的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体是很有前途的多功能光功能材料，可制成半导体激光器泵浦的小型红、绿、蓝色自倍频激光器。与半导体激光器或其他基于对半导体激光进行非线性光学频率转换的器件相比，具有效率高、结构紧凑、输出波长丰富多样及光束质量高等诸多优点，从而在信息存贮、光通讯、彩色显示和打印等方面呈现出很好的应用前景和市场竞争能力。



图(4.4-1) 光学超晶格  $\text{Er:LiNbO}_3$  晶体外观照片



图(4.4-2) 光学超晶格  $\text{Er:LiNbO}_3$  晶体畴结构形态

参考文献:

1. T. Y. Fan, *et al.*, Opt. Lett., **11**, 204 (1986).
2. P. Lacovara, *et al.*, Opt. Lett., **16**, 1069 (1991).
3. R. Scheps and J. F. Myers, IEEE J. Quantum Electron., **28**, 1640 (1992).
4. T. Taira, *et al.*, Opt. Lett., **16**, 1955 (1991).
5. S. C. Wang, *et al.*, Opt. Soc. Am., Advanced Solid-State Lasers, **6**, 23 (1990).
6. R. E. Stone, *et al.*, IEEE Photon. Technol. Lett. **2**, 769 (1990).
7. I. Schutz, *et al.*, Opt. Commun. **77**, 221 (1990).
8. T. Y. Fan, *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B, **3**, 140 (1986).
9. 徐观峰等, 中国激光, **18**, 324, (1991).
10. G. Zhong, *et al.*, In proceedings of the 11th International Quantum Electronics Conference, IEEE Catalog No. 80CH 1561-0, P. 631.
11. 赵业权等, 人工晶体学报, **21**, 137 (1992).
12. 张日理等, 中国激光, **18**, 117 (1991).
13. R. N. Li, *et al.*, Chin. Phys. Lett., **10**, 231 (1993).
14. Y. L. Lu, Y. Q. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **68**, 1467 (1996).
15. H. Loro, *et al.*, J. Appl. Phys., **77**, 5929 (1995).
16. M. M. Fejer, *et al.*, IEEE J. Quantum Electron., **28**, 2631 (1992).
17. G. Huber, *et al.*, IEEE J. Quantum Electron., **24**, 920 (1988).
18. G. J. Kintz, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **50**, 1553 (1987).
19. R. C. Stoneman, *et al.*, IEEE J. Quantum Electron., **28**, 1041 (1992).
20. D. S. Knowles and H. P. Jenssen, IEEE J. Quantum Electron., **28**, 1197 (1992).

## 第五章 结论

通过固体微结构的调制,使材料的物性常数在微米尺度内得到调制,将会出现一系列新颖的非线性光学、声光、电光效应。目前,这种人工微结构材料的研究已成为当今光电功能材料领域的一个极富生命力的发展方向。在这样的技术背景下,我们通过对  $\text{LiNbO}_3$  晶体非线性光学系数的调制,成功地制备出系列不同掺杂,不同特性的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体,全面研究了光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  中的绿、蓝、紫光发生特性,在材料制备、物性表征及原型器件的研制等方面取得了实质性进展,获得了一批有价值的成果,主要表现在如下几个方面:

- 一、 改进了晶体生长工艺,成功地生长出一批具有不同调制周期的光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体。目前已能生长畴层数大于 1000 层的,周期波动小于 5% 的样品,生长工艺重复率达 30% 以上。
- 二、 对光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的铁电畴分布形态进行了仔细观测,并提出了一个简单的动态物理模型予以解释,进一步的晶体生长和热退火实验与理论模型吻合较好。
- 三、 对皮秒脉冲激光的倍频输出达到较高的效率,并设计出相应的倍频器件,获得了从紫光到绿光整个波段的倍频输出。其中对 385nm 的紫光发生效率达 1.6%,为国际首创,这说明光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  是目前唯一能对 780nm 左右半导体激光器实现倍频的材料。对 980nm 基波光的倍频转换效率达 24%,亦达国际领先水平。
- 四、 实现了对 810nm 的 GaAlAs 和对 978nm InGaAs 半导体激光器的直接倍频并设计出相应的蓝光倍频器原型器件。在 810nm 基波光输入功率为 250W, 978nm 基波光输入功率为 120mW 时,分别得到 0.35mW 405nm 和 1.0mW 489nm 的蓝光输出,倍频转换效率分别达到 0.13% 和 0.8%。两种蓝光倍频器原型均在室温下工作且运行十分稳定。
- 五、 首次利用光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体对飞秒脉冲 Ti:sapphire 激光实现了三阶

准位相匹配倍频并获得了蓝、紫光输出。结果显示了光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  晶体在飞秒频率转换领域的独特优点和良好的应用前景。

六、首次成功生长出两种新型的自倍频材料  $\text{Nd:MgO:LiNbO}_3$  及  $\text{Er:LiNbO}_3$ 。初步的激光及非线性光学性能测试表明,这两种材料相比于其他自倍频材料具有高效、波长输出更为丰富等诸多优点,是两种新颖的多功能激光材料,可望在信息存贮、光通讯、显示等方面得到广泛应用。

当然,光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  的研究工作还属于起步阶段。还有大量的生长工艺、材料物性需要我们去深入研究,有关器件的性能指标还有待于进一步提高。我们期待着光学超晶格  $\text{LiNbO}_3$  这一优秀的人工调制结构材料能引起越来越多的人的兴趣和重视并在新型光电子器件的研制和开发中得到越来越广泛的应用。

## 致谢

“十年磨一剑，今日始得成”。论文事毕，掩卷长思，回顾在南大九年的求学生涯，特别是五年的研究生生活，不禁慨然。导师闵乃本先生的宽厚人品、孜孜学风，以及对我的关怀和指导，今笔者感铭五内。他五年的教诲将成为我一生中最为宝贵的财富。陆亚林副教授亦师亦兄般的关心、指导和合作才使我给顺利完成这几年的学业，笔者将永远深深感激。此外，还需要感谢葛传珍、朱劲松、朱永元、祝世宁、杨永顺、陈延峰、耿兆华、邹群等诸多老师多年来的帮助和关心；感激安徽光机所王佩琳老师、殷绍唐老师、吴路生老师，上海光机所陆雨田老师以及中科院物理所许祖彦老师在实验测试方面的帮助；感谢薛辰晨、陈向飞、骆桂蓬、方辉、郑建军、屠海峰、罗棋、胡卫生、赵宏武等人在工作中的合作和有益的讨论。最后还要感谢我的父母多年的养育之恩，感谢所有曾帮助我、未帮助我，将帮助我的人。

## 攻读博士学位期间所获成果

### 一、国家教委主持科技成果鉴定一项:

“蓝光倍频光学超晶格 LN 晶体及原型器件研究”。

鉴定日期: 1996 年 2 月 5 日

研制人员: 陆亚林、闵乃本、陆延青、葛传珍等 11 人

鉴定结论: 南京大学对于铌酸锂块状晶体微米超晶格及其原型器件的研究达到国际领先水平。长期以来, 南京大学在利用铁电畴产生微米超晶格及其可能应用的理论研究方面一直处于国际前沿地位。近年来又特别重视理论与实际应用的结合, 重视向实用化方向发展, 鉴定委员会高度评价这一努力及其取得的成绩。并期望该项目在九五期间进一步进行相关的应用开发研究, 继续朝该材料的实用化方向发展。

### 二、新发明专利一项:

“自倍频光学超晶格 LN、LT 晶体生长及相关器件”

专利申请号: ( 95 1 12708.X )

专利申请人: 陆亚林、陆延青、薛辰晨、闵乃本

### 三、学术论文数篇:

1. “Frequency doubling a CW diode laser to generate 489nm blue light in optical superlattice LiNbO<sub>3</sub>”

Yan-qing Lu, Ya-lin Lu, Gui-peng Luo, Xiang-fei Chen, Chen-chen Xue, and Nai-ben Ming, *Electron. Lett.*, **32**, 336 (1996).

2. “Growth of a new self-frequency-doubling medium: optical superlattice Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> and its optical properties”

Yan-qing Lu, Ya-lin Lu, Xiang-fei Chen, Chen-chen Xue, Gui-peng Luo, Jian-jun

Zhen, and Nai-ben Ming, Accepted by *Proc. SPIE* (1996).

3. "Growth of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{LiNbO}_3$  optical superlattice crystals and its potential applications in self-frequency-doubling"

Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, Xiang-fei Chen, and Nai-ben Ming, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1467 (1996).

4. Formation mechanism for ferroelectric domain structures in a  $\text{LiNbO}_3$  optical superlattice"

Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, Xiang-fei Chen, Gui-peng Luo, Chen-chen Xue, and Nai-ben Ming, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2642 (1996).

5. "Growth of optical superlattice  $\text{LiNbO}_3$  with different modulating periods and its applications in second-harmonic generation"

Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, Xiang-fei Chen, Chen-chen Xue, and Nai-ben Ming, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2781 (1996).

6. "Efficient CW blue light generation in optical superlattice  $\text{LiNbO}_3$  by direct frequency doubling a 978nm InGaAs diode laser"

Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, Chen-chen Xue, Xiang-fei Chen, Gui-peng Luo, and Nai-ben Ming, Accepted by *Appl. Phys. Lett.* (1996).

7. "Femtosecond violet light generation by quasi-phase-matched frequency doubling in optical superlattice  $\text{LiNbO}_3$ "

Yan-qing Lu, Ya-lin Lu, Chen-chen Xue, Jian-jun Zhen, Xiang-fei Chen, Gui-peng Luo, Nai-ben Ming, Bao-hua Feng, and Xiu-zhi Zhang, Submitted to *Appl. Phys. Lett.*.

8. "Change of domain morphology in optical superlattice  $\text{LiNbO}_3$  by thermal annealing"

Yan-qing Lu, Ya-lin Lu, Qi Luo, Yong-yuan Zhu, Xiang-fei Chen, Chen-chen Xue, and Nai-ben Ming, Submitted to *J. Phys.: Condens. Matter*.

9. "Upconversion of 1.064 $\mu\text{m}$  Nd:YAG laser pulses into intense visible light in erbium doped phosphate fibers"

- Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, Hui Fang, and Nai-ben Ming, *Opt. Commun.*, **115**, 110 (1995).
10. "Fluorescence and attenuation properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate-glass fibers and efficient infrared-to-visible up-conversion"  
Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, and Nai-ben Ming, *Appl. Phys. B.*, **62**, 287 (1996).
11. "准位相匹配  $\text{LiNbO}_3$  光学超晶格晶体中绿光和紫光的产生"  
陆亚林、陆延青、方辉、孟祥康、闵乃本, *南京大学学报*, **30**, 200 (1994).
12. "Pulsed-laser deposition and optical properties of completely (001) textured optical waveguiding  $\text{LiNbO}_3$  films upon  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates"  
W. S. Hu, Z. G. Liu, Y. Q. Lu, S. N. Zhu, and D. Feng, Accepted by *Opt. Lett.* (1996).
13. "Fabrication of  $\text{LiNbO}_3$  phase gratings by excimer laser ablation through a silica phase mask"  
G. P. Luo, Y. Q. Lu, Y. Y. Zhu, Y. L. Lu, X. L. Guo, C. Z. Ge, Z. G. Liu, N. B. Ming, J. W. Wu, and Z. H. Lu, *Jan. J. Appl. Phys.*, **35**, xxx (1996)
14. " $\text{LiNbO}_3$  phase gratings prepared by a single excimer pulse through a silica phase mask"  
G. P. Luo, Y. L. Lu, Y. Q. Lu, X. L. Guo, S. B. Xiong, C. Z. Ge, Y. Y. Zhu, Z. G. Liu, N. B. Ming, J. W. Wu, D. S. Ding, and Z. H. Lu, Accepted by *Appl. Phys. Lett.* (1996).
15. "Violet and blue light generation in optical superlattice  $\text{LiNbO}_3$ "  
Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, Chen-chen Xue, Xiang-fei Chen, Gui-peng Luo, Jian-jun Zhen, and Nai-ben Ming, Accepted by *Proc. SPIE* (1996).
16. "Optical limiting in a two-dimensional optical superlattice structure"  
Xiang-fei Chen, Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, Chen-chen Xue, Gui-peng Luo, and Nai-ben Ming, Accepted by *Proc. SPIE* (1996).
17. "Green, blue and violet light generation and direct frequency doubling of a 810nm laser diode in optical superlattice  $\text{LiNbO}_3$ "

Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, and Nai-ben Ming, *CLEO/Pacific Rim '95*, P87.

18. "LiNbO<sub>3</sub> crystal with periodic ferroelectric multilayer domain structures and its applications in frequency conversion"

Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, and Nai-ben Ming, *MRS 1995 Spring Meeting*, U7.13.