

文章编号: 1000-324X(2005)04-0875-08

## Cr<sup>3+</sup>: LiNbO<sub>3</sub> 晶体生长和光谱特性的研究

游振宇<sup>1</sup>, 涂朝阳<sup>1</sup>, 朱昭捷<sup>1</sup>, 李坚富<sup>1</sup>, Alain Brenier<sup>2</sup>

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002; 2. Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, UMR CNRS 5620, Université Claude Bernard-Lyon1, 10 rue Ampère, 69622 Villeurbanne, France)

**摘 要:** 采用提拉法从近化学计量比的熔体中生长出尺寸为  $\phi 20\text{mm} \times 60\text{mm}$  的优质 LiNbO<sub>3</sub>:Cr (CLN) 晶体, 其光学均匀度为  $7.05\text{E}-005$ 。进行了吸收和荧光光谱的测定研究。吸收谱测试表明: Cr<sup>3+</sup> 离子在晶体中有两个宽且强的吸收带及两个微弱的吸收线, 两宽带中心波长分别为 481 和 657nm, 对应于  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  和  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  两个具有相同的总自旋能级之间的跃迁, 在  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  吸收宽带的长波边缘处有个很小的吸收峰, 其波长为 727nm, 对应于  $^4A_2 \rightarrow ^2E$  (R 线) 的跃迁。荧光测试表明: 当激发波长为 680nm 时, CLN 晶体荧光宽带和一个较弱的荧光峰并存, 宽带范围为 800~982nm, 峰值波长为 870nm, 对应于  $^4T_2 \rightarrow ^2E$ ,  $^4A_2$  的联合能级跃迁, 荧光峰波长约为 752nm, 其强度较弱, 相应于  $^2E \rightarrow ^4A_2$  (零声子线) 能级跃迁。计算了晶场强度和 Racah 参数, 其  $D_q$ ,  $B$ ,  $C$  大小分别为 1522.1、542.5 和  $3218.7\text{cm}^{-1}$ ,  $D_q/B=2.81$ , 晶体属于强场介质。研究表明, CLN 晶体具备可调谐激光晶体的基本光谱要求, 且有良好的物化性能, 可以实现宽频带可调谐激光输出。又具有较大的倍频系数, 有望实现 410nm 附近紫外的自倍频激光输出。

**关 键 词:** LiNbO<sub>3</sub>:Cr (CLN) 晶体; 晶体生长; 光谱特性

**中图分类号:** O 782 **文献标识码:** A

### 1 引言

近几年来, 可调谐固体激光器在工业、军事和科研等许多领域已经得到了广泛的应用, 人们越来越重视这一领域的研究工作, 尤其受到人们关注的是以 Cr<sup>3+</sup> 作为激活离子的激光晶体。据新近的报道<sup>[1]</sup>, 采用红光 LD 泵浦的 Cr<sup>3+</sup>: LSAF 晶体已经实现了 830~915nm 的可调谐激光输出, 转换效率为 16%, 最高输出功率为 406mW, 是实际应用中最重要可调谐激光材料, 它既有比较宽的荧光带而且与钛宝石相比激发寿命又长的多, 适合用半导体激光泵浦做成可调谐的飞秒激光器。掺铬的 ZnWO<sub>4</sub>, 其发光光谱的声子边带延续到  $1\mu\text{m}$ <sup>[2]</sup>, 而 Cr<sup>3+</sup>: La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> 的调谐波长是 862~1107nm, 这是三价铬离子激活的晶体可以得到的最长发光波长<sup>[3]</sup>。

LiNbO<sub>3</sub> 晶体作为非线性光学晶体、电光晶体、声光晶体和双折射晶体, 在光电子领域有着广泛的应用。近几年各种掺杂离子在各种领域中得到广泛的研究, 其中, 掺入 Mg、

收稿日期: 2004-05-24, 收到修改稿日期: 2004-07-01

基金项目: 福建省科技资助项目 (2001H107, 2002I016)

作者简介: 游振宇 (1980-), 男, 硕士研究生。通讯联系人: 涂朝阳。E-mail: tcy@ms.fjirsm.ac.cn

Zn、In、Sc 能够提高晶体的光损伤阈值; 掺入 Fe、Mn、Rh、Ce、Cu 能应用于高密度数据存储; 掺入 Nd、Cr、Ho、Gd、Er 时, 能作为一种优秀的激光基质<sup>[4]</sup>.

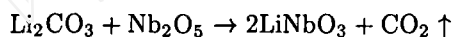
对化学计量比的  $\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  采用顺磁共振 (EPR) 测试发现,  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{LiNbO}_3$  晶格中优先占据  $\text{Li}^+$  空位, 近期有很多的光学试验获得的吸收光谱、荧光光谱、时间分辨光谱都对此进行了验证. 在近化学计量比的  $\text{LiNbO}_3$  中, 通过分析 R 线的荧光光谱发现主要的  $\text{Cr}^{3+}$  中心依然处于  $\text{Li}^+$ , 但仍然有部分处于  $\text{Nb}^{5+}$ <sup>[5]</sup>. 由于受到两个  $\text{O}^{2-}$  的作用两种  $\text{Cr}^{3+}$  位都处于近八面体配位, 而受这种配位结构影响的  $3d^n$  电子外围没有闭壳层的屏蔽, 电子运动受晶场和晶格振动的影响很大.

$\text{Cr}^{3+}:\text{LiNbO}_3(\text{CLN})$  晶体既有望产生宽带可调谐激光又可能通过自倍频产生 410nm 附近的紫外激光<sup>[6]</sup>, 是一种具有较高研究价值的晶体. 为了研究  $\text{Cr}^{3+}:\text{LN}$  实现可调谐激光及其倍频和可调谐激光输出的可能性, 我们采用提拉法生长了  $\text{Cr}^{3+}:\text{LN}$  晶体, 并初步对其光学和光谱性能进行了研究.

## 2 晶体生长

晶体生长的设备为 DJL-400 的中频提拉炉, 中频电源型号为 KGPF25-0.3-2.5. 采用 Pt/Pt-Rh 的热电偶和型号为 815EPC 的欧路表控温.

实验所用原料为分析纯  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 光谱纯  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  采用近化学计量配比,  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5=48.6:51.4$ (物质的量比), 反应的化学方程式为:



原料称量后, 用玛瑙研钵研磨混合均匀后在有机玻璃模具中压成  $\phi 3\text{cm}$  的圆片, 再装入  $\phi 60\text{mm} \times 60\text{mm}$  的铂坩埚中, 用  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速率升至  $500^\circ\text{C}$  以防止  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  挥发损失, 然后再以  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速率升至  $1100^\circ\text{C}$ , 恒温 48h 后, 取出重新压碎研磨, 通过多次反应, 直到用 X 射线粉末衍射证明原料反应完全.

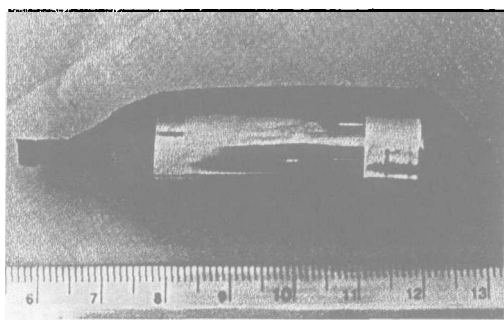


图 1  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体

Fig. 1 Single crystal of  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  grown by the Czochralski method

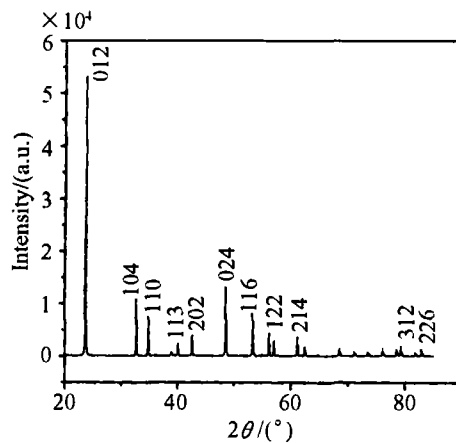


图 2  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体的粉末衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  crystal

生长前, 先把原料融化于  $\phi 50\text{mm} \times 30\text{mm}$  的铂坩埚中, 保温介质为  $\text{ZrO}_2$ , 并且采用高为 50mm 直径为 75mm 的铂铍后加热器来降低径向温度梯度. 初始生长用铂丝作为籽晶, 加热

时升温速率为  $60^\circ\text{C}/\text{h}$  直至原料完全熔化, 然后恒温 1h 以保持稳定. 生长前将籽晶置于熔体上方 5mm 处, 再用 5mm/h 的速率下降直到籽晶接触液面, 然后继续下降籽晶使其深入

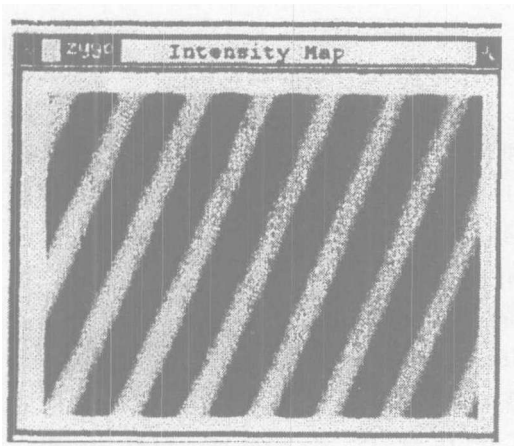


图 3  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体的光学干涉条纹

Fig. 3 Optical interference stripe of  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  crystal

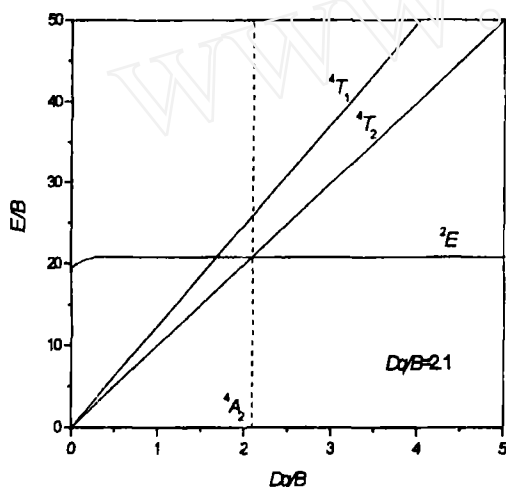


图 5 八面体场中  $\text{Cr}^{3+}$  的 Tanabe-Sugano 能级图

Fig.5 Tanabe-Sugano's diagram for  $\text{Cr}^{3+}$  in the octahedron lattices

The solid line for  $^2E$  level corresponds to the exact diagonalization of the matrix from Ref.[7]

溶体 1mm. 生长提拉速率为  $1\sim 2\text{mm}/\text{h}$ , 籽晶杆的旋转速率为  $12\sim 20\text{r}/\text{min}$ , 生长结束后从熔体中提出, 然后以  $10\sim 30^\circ\text{C}/\text{h}$  的降温速率降至室温. 图 1 为生长的  $\phi 20\text{mm}\times 60\text{mm}$  的  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体. 采用 zygo 光学干涉仪测定晶体的质量, 晶体的厚度为 3.00mm, 从晶体中切割出约 5g 的单晶, 研磨成粉末, 在室温下进行粉末衍射实验, 所用的仪器为 Rigaku-Dmax2500, 图

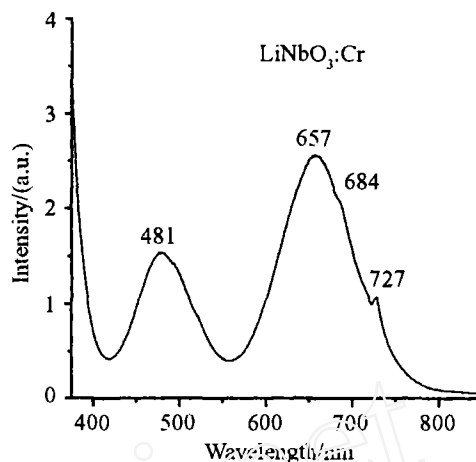


图 4 室温下  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体的吸收光谱

Fig. 4 Room temperature optical absorption spectra of  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  crystal

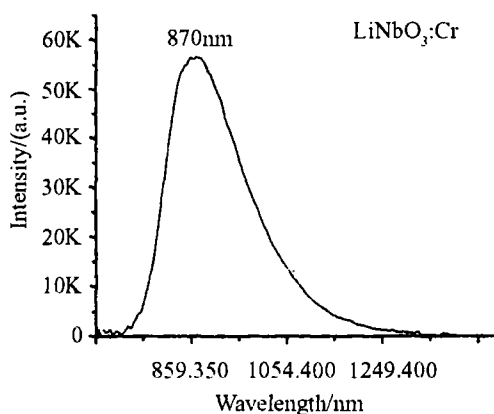


图 6  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体的发射光谱 (激发波长为 660nm)

Fig. 6 Fluorescence spectrum of  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  crystal (The excitation source wavelength was 660nm)

2 为所得的  $\text{LiNbO}_3$  晶体的粉末衍射图谱. 图 3 为测得的晶体光学干涉条纹, 其均匀度为  $7.05\text{E}-005$ .

### 3 光谱测试

采用美国 Lambda 35 紫外分光光度计测量了  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  在室温下的吸收光谱, 如图 4 所示. 图 4 中有两个宽的吸收峰, 峰值分别在 481 和 657nm 处, 再从图 5 所示的  $\text{Cr}^{3+}$  离子在八面体配位场中的 Tanabe-Sugano 能级图, 可知 481nm 的吸收峰对应的是  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  总自旋能级之间的跃迁, 而 657nm 的吸收峰对应的则是  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  总自旋能级之间的跃迁. 同时还存在两个较弱的吸收峰, 峰值分别为 684 和 727nm, 分别相应于  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  和  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$  (零声子线) 能级之间的跃迁. 采用 Edinburgh-Instrument FLS920 荧光谱仪在室温下对晶体样品进行了荧光测试, 光源为 Xe 灯, 为了激发  $\text{Cr}^{3+}(\text{Nb}^{5+})$ , 采用 660nm 的激发光激发, 检测器为光电倍增管. 图 6 为  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体的荧光光谱, 从图中可以看出  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体的荧光宽带范围为 800~982nm, 波长峰值为 870nm, 对应于  ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$ ,  ${}^4A_2$  的联合能级跃迁. 荧光峰波长约为 752nm, 相应于  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  (零声子线) 能级跃迁.

### 4 光谱参数的计算

$\text{Cr}^{3+}$  离子在晶体中占据八面体格位, 计算其晶场参数可以采用近似正八面体  $O_h$  晶场处理. 八面体的晶场强度  $D_q$  可以直接从  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  的吸收峰中得到, 计算公式为:

$$D_q = [E({}^4T_2) - E({}^4A_2)]/10$$

Racah 参数  $B$  可以从吸收光谱中的两个强吸收峰算得, 令  $\Delta E$  为  ${}^4T_2$  和  ${}^4T_1$  的能级差, 计算公式为:

$$\frac{B}{D_q} = \frac{(\frac{\Delta E}{D_q})^2 - 10(\frac{\Delta E}{D_q})}{15(\frac{\Delta E}{D_q} - 8)}$$

另一个 Racah 参数  $C$  可以从 Henderson e Imbusch<sup>[8]</sup> 的近似表达式.

$C = [E({}^2E) - 7.9B + 1.8B^2/D_q]/3.05$ ; 而确切的  $C$  值则要通过文献 [9] 的  ${}^2E$  能级对应的  $4 \times 4$  的对角矩阵求得.

从图 2 中可以获得  ${}^2E$  能级的对应能量,  $E({}^2E) = 727\text{nm}(13755\text{cm}^{-1})$ , 再代入先前算得的  $D_q$  和  $B$  从而得到  $C$ , 表 1 给出了计算得到的 Racah 参数和晶场强度. 可得  $D_q = 1522.1\text{cm}^{-1}$ ,  $B = 542.5\text{cm}^{-1}$ ,  $C = 3218.7\text{cm}^{-1}$ ,  $D_q/B = 2.81$ .

通过上面计算得到的 Racah 参数, 可以计算对应的相关能级, 令  ${}^4A_2$  能级为零, 从以上的公式可以得到:

$$\left\{ \begin{array}{l} E({}^4A_2)/B = 0, \\ E({}^4T_2)/B = 10/a, \\ E({}^4T_1)/B = \{20 + 15a - [(10 + 15a)^2 - 480a]^{1/2}\}/2a, \\ E({}^2E)/B = 3.05C/B + 7.90 - 1.80a, \\ \text{Where } a = B/D_q \end{array} \right\}$$

把  $D_q$ 、 $B$  和  $C$  参数代入能量久期方程, 计算得到  $\text{Cr}^{3+}$  在晶体中的能级列于表 1, 而表 2 给出了  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中能级的理论和实验值, 从表中可以看出, 理论值与实验值较为吻合. 氧化物中三价铬离子  ${}^4A_2$  与  ${}^4T_2$  之间跃迁的有效单模声子能量的估算公式为<sup>[10]</sup>:

$$\eta\bar{\omega} \approx 2.25E_a[0.3456/(E_a - E_e)]^{1/2}$$

通过上式可以计算得到声子能量  $\eta\bar{\omega}$  为  $331\text{cm}^{-1}$ , 相应的斯托克斯位移计算公式为:

$E_s = 2S\eta\bar{\omega} = E_a - E_e$ , 其中  $S$  为黄昆 - 里斯常数. 代入  $E_a$  和  $E_e$ , 可以求得  $S$  为 5.52. 表 3 给出了计算得到的  $\text{LiNbO}_3$ :  $\text{Cr}$  晶体和几种其他晶体中  $\text{Cr}^{3+}$  离子  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁的黄昆 - 里斯数和声子能量计算值的比较. 从中可以看出, 氟化物的黄昆 - 里斯常数一般比氧化物的小, 说明  $\text{Cr}^{3+}$  离子在氟化物中的晶场耦合要小于氧化物.

表 1  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Cr}$  晶体中的能级  
Table 1 Energy levels of  $\text{LiNbO}_3$ : $\text{Cr}$  crystal

O <sub>h</sub> group show <sup>2s+1</sup> $\Gamma_i$	Level	Energy/ $\text{cm}^{-1}$	Energy of relative ground state/ $\text{cm}^{-1}$
${}^2T_2(a^2D, b^2D, 2F, 2G, 2H)$	$t_2^3$	-5856.11	20546.89
	$t_2^3({}^3T_1)e$	2493.87	28806.87
	$t_2^2({}^1T_2)e$	10342.87	36745.87
	$t_2e^2({}^1A_1)$	19054.66	45457.66
	$t_2e^2(E_1)$	36295.46	62698.46
${}^2T_1({}^2P, {}^2F, {}^2G, {}^2H)$	$t_2^3$	-12227.56	14175.44
	$t_2^2({}^3T_1)e$	2684.48	29087.48
	$t_2^2({}^1T_2)e$	6578.03	32981.03
	$t_2e^2({}^3A_2)$	17577.57	43980.57
	$t_2e^2({}^1E)$	22817.68	49220.68
${}^2E(a^2D, b^2D, {}^2G, {}^2H)$	$t_2^3$	-12660	13743
	$t_2^2({}^1A_1)e$	19640	46043
	$t_2^2(E_1)e$	4282	30685
	$e^3$	39490	65893
${}^4T_1({}^4P, {}^4F)$	$t_2^2({}^3T_1)e$	-5611	20792
	$t^2e^2({}^3A_2)$	6606	33009
${}^4T_2({}^4F)$	$t_2^2({}^3T_1)e$	-11182	15221
${}^2A_1({}^2G)$	$t_2^2({}^1E)e$	644	27047
${}^2A_2({}^2F)$	$t_2^2({}^1E)e$	11495	37898
${}^4A_2({}^4F)$	$t_2^3$	-26403	0

表 2  $\text{Cr}^{3+}$  在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中能级的理论和实验值Table 2 Theoretical and experimental values of energy levels of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$  crystal

Level	Theory values/ $\text{cm}^{-1}$	Experiment values/ $\text{cm}^{-1}$	Relative error/%
${}^2E(t_2^3)$	13743	13755	0.0
${}^2T_1(t_2^3)$	14175	14619	3.1
${}^4T_2[t_2^2({}^3T_1)e]$	15221	15221	0.0
${}^4T_1[t_2^2({}^3T_1)e]$	20792	20790	0.0

表 3 几种晶体中  $\text{Cr}^{3+}$  离子  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁的黄昆 - 里斯数和声子能量计算值的比较Table 3 Huang-Rhys parameter and the phonon energy of  $\text{Cr}^{3+}$  in several crystals

Crystal	$T/\text{K}$	$E_a/\text{cm}^{-1}$	$E_e/\text{cm}^{-1}$	$S$	$\eta\bar{\omega}/\text{cm}^{-1}$
$\text{LiNbO}_3$	295	15221	11494	5.52	351
$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	295	16821	13514	4.27	387
$\text{K}_2\text{NaScF}_6$	295	15600	13100	3.30	379
$\text{K}_2\text{NaGaF}_6$	295	16000	13600	3.03	396
$\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$	18	16069	13513	3.7	372
$\text{ScF}_3$	14	14280	12028	3.0	367

## 5 讨论

图 7 为  $\text{Cr}^{3+}$  离子分别处于弱晶场、中阶晶场、强晶场时能级的跃迁图, 当晶体处于强晶场的情况下, 晶体吸收带的  ${}^4T_1$  和  ${}^4T_2$  能级都在  ${}^2E$  能级上方, 吸收带的粒子到  ${}^2E$  能级有较大的无辐射跃迁,  ${}^2E$  能级上的粒子在一般温度下又不可能靠热分布到  ${}^4T_2$  能级上, 所以强晶场晶体只有光谱线宽很窄的 R 线发光.  ${}^4T_2$  能级的位置随晶场强度的变化而变化, 当  $10D_q/B=20$  附近时, 晶体处于中阶晶场情况,  ${}^4T_2$  能级在靠近  ${}^2E$  能级的上方, 能级的寿命由于宇称禁戒跃迁而较长, 所以  ${}^2E$  能级形成一个“粒子库”, 它可以“留住”来自吸收带  ${}^4T_1$  的粒子, 随时供给  ${}^4T_2$  能级. 这对于终端声子激光基质来讲, 这样易于通过热激发使  ${}^4T_2$  能级的粒子受激发射, 容易从  ${}^2E$  能级获得足够数量的粒子, 从而获得较低的阈值及较高的发射强度, 并且随着温度的升高, 从  ${}^2E$  得到的热激发就更容易, 阈值也就因此降低. Kenyon 等<sup>[12]</sup> 人在晶体材料分类中, 按  $D_q/B$  把晶场强度分为三类: (1)  $D_q/B > 2.3$  的材料属于强场; (2)  $D_q/B \approx 2.3$  的材料属于中阶场; (3)  $D_q/B < 2.3$  的材料属于弱场. CLN 晶体的场强参数  $D_q$  与电子的相互作用参数  $B$ 、 $C$  大小分别为 1522.1、542.5 和 3218.7 $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_q/B=2.81$ , 这些数据综合起来说明 CLN 晶体中的  $\text{Cr}^{3+}$  处于强场, 但是室温下其荧光光谱的可调谐宽度范围仍然较宽, 为 800~982nm. 晶体的 Huang-Rhys 因子  $S=5.52$ , 与许多处于弱晶场的氟化物相比较, 说明晶体中的电 - 声子耦合作用比较强. 高价阳离子有较强的极化作用, 邻近的稀土激活离子的氧配位离子的有效电荷是比较小的, 这种化学因素会减弱激活离子的晶场强度, 从而增加光谱线宽<sup>[11]</sup>, 因此在  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  晶体中加入一定量的  $\text{ZnO}$  和  $\text{MgO}$  进行电荷补偿和半径补偿, 将  $\text{Cr}^{3+}$  从填充到  $\text{Li}^+$  转移填充到  $\text{Nb}^{5+}$  的空位上, 可以

获得可调谐范围更宽的激光.

从荧光光谱图上可以看到, 晶体对 410nm 附近紫外区虽然有一定的吸收, 但是, 所用的晶体未曾镀增透膜, 而且所用于测试荧光的分光光度计也并未考虑到晶体两个表面的反射损失, 如果考虑到这些因素, 则晶体在 410nm 附近的吸收应该扣除 14.1% (晶体在这波长附近的折射率大约为 2.2), 因此, 晶体在 410nm 附近的透光率就很大了, 其在 820nm 附近产生的激光, 完全有可能通过自身的倍频产生 410nm 附近的紫色激光输出.

从以上的分析可知, CLN 晶体具备可调谐激光晶体的基本光谱要求, 而且它具有良好的机械性能、导热性能和化学稳定性, 是完全有可能实现宽频带可调谐激光输出. 同时它又具有较大的非线性倍频系数, 完全有可能象 NGAB 晶体一样实现 410nm 附近紫外的自倍频激光输出.

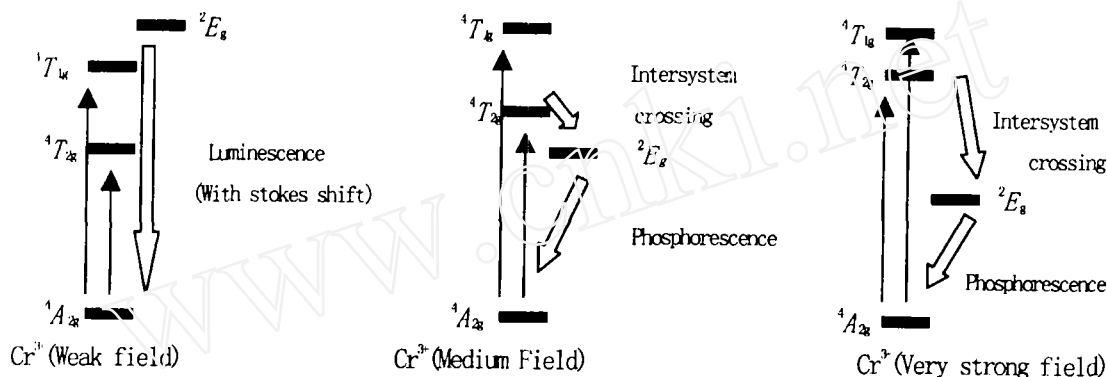


图 7  $\text{Cr}^{3+}$  离子分别处于弱晶场、中阶晶场、强晶场时能级的跃迁图

Fig. 7 Energy transition diagrams for  $\text{Cr}^{3+}$  in each crystal field strength

## 参考文献

- [1] Laperle P, Snell K J, Galarneau P. 95<sup>th</sup> CLEO technical digest. P16.
- [2] Kolbe W, Petermann K, Huber G. *IEEE J. Quant. Elect.*, 1985, **21**: 1596.
- [3] Lai S T, Chai B H T, Long M, et al. *IEEE J. Quant. Elect.*, 1988, **24**: 1922.
- [4] Bhatt Rajeev, Kar S, Bartwal K S. *Solid state communications*, 2003, **127**: 457-462.
- [5] Tanabe Y, Sugano S. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1954, **9**: 753.
- [6] Karvinen Saila, Lamminmäki Ralf-Johan. *Solid State Sciences*, 2003, **5(8)**: 1159-1166.
- [7] Torchia G A, Sanz-Garcia J A, Diaz-caro J, et al. *Phys. Lett.*, 1998, **288**: 65-70.
- [8] Henderson B, Imbush G F. *Optical Spectroscopy of Inorganic solids*, Oxford Science Publications, 1989.
- [9] Sugano S J, Tanabe Y, Kamikura H. *Multiplets of Transitions Metals Ions in Crystals*, Academic Press, New York, 1970.
- [10] Luo Zundu, Huang Yidong. *Spectrum Physics of Solid State Laser Materials*, Science and Technology Publishing Company of Fujian Province, 2003.
- [11] Luo Zundu, Cheng Jiming, Cheng Tao. *Chinese Physics*, 1986, **6**: 991.
- [12] Keyon P T, Andrews L, et al. *IEEE J. Quan. Elect.*, 1982, **18(8)**: 1198-1197.

## Growth and Spectrum Characteristics of LiNbO<sub>3</sub>:Cr Crystal

YOU Zhen-Yu<sup>1</sup>, TU Chao-Yang<sup>1</sup>, ZHU Zhao-Jie<sup>1</sup>, LI Jian-Fu<sup>1</sup>, ALAIN Brenier<sup>2</sup>

(1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China; 2. Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, UMR CNRS 5620, Université Claude Bernard-Lyon1, 10 rue Ampère, 69622 Villeurbanne, France)

**Abstract:** The LiNbO<sub>3</sub>:Cr crystals with the sizes up to  $\phi 20\text{mm} \times 60\text{mm}$  were grown by the Czochralski technique. The absorption spectrum shows that there are two strong absorption wideband peaks and one weak absorption peak belonging to Cr<sup>3+</sup> ion in the crystal. The peak values of two strong absorption wideband peaks are 481nm and 657nm, which correspond to  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  and  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  transitions, respectively. The weak absorption peak at 727nm corresponds to  $^4A_2 \rightarrow ^2E$  (R line) transition; The fluorescence spectrum shows that one emission wideband peak ranging from 800nm to 982nm coexists with one weak emission peak at 750nm corresponding to  $^4T_2 \rightarrow ^2E$  transition. The peak value of emission wideband is 870nm, which corresponds to  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  transition. The crystal field and Racah parameters were calculated, the values of  $D_q$ ,  $B$  and  $C$  are 1522.1, 542.5 and 3218.7cm<sup>-1</sup>,  $D_q/B=2.81$  indicates that it has a stronger crystal field. The result shows that the wideband tunable laser can be gotten from this crystal because it not only has the necessary spectra characteristics required for tunable laser crystal but also has the good physics chemical properties. Furthermore, the UV laser at about 410nm can also be gotten from the crystal by its self-frequency doubling because it has a higher frequency-doubling coefficient.

**Key words** LiNbO<sub>3</sub>:Cr(CLN)crystal; crystal growth; spectra characteristic