

# 掺镁、铁铌酸锂晶体的光吸收 和 ESR 光谱研究\*

冯锡淇\*\* 张继周\*\* 应继锋\*\* 刘建成\*\*

(南京大学固体微结构物理实验室, 江苏, 南京)

**摘要**——取过渡金属铁作为“标记杂质”，以相近浓度分别加入未掺镁和高浓度掺镁(6.0 mol% MgO)的一致熔化组分 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中，测量了它们的紫外吸收边、OH<sup>-</sup> 红外吸收光谱和 Fe<sup>3+</sup> 的 ESR 光谱，并加以比较，其显著差异表明两种晶体中 Fe<sup>3+</sup> 的离子环境发生了突变，据此定性地解释了光吸收和 ESR 的实验结果。

**关键词**——掺镁、铁铌酸锂，光吸收边，OH<sup>-</sup> 吸收带，ESR 光谱，铁占铌位。

## 1. 引 言

铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)单晶和光波导在激光技术中广泛用作电光、声光和非线性光学材料，但这类晶体极易发生光折变效应，已成为进一步提高光电子器件性能的严重障碍。现已清楚：LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub> 等电光晶体的光损伤都可归因于杂质的影响，特别是铁等过渡金属杂质的影响。将浓度高于 4.6 mol% 的 MgO 加入生长 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的一致熔化组分熔体中，晶体抗光损伤能力可成百倍地增加。现已判明，这一改进并非由于光伏电流减少的作用，而是由于晶体光电导率的增加所致<sup>[1]</sup>。Gerson 证明，高浓度掺镁的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中起陷阱作用的 Fe<sup>3+</sup> 对电子的俘获截面大大低于未掺镁或掺少量镁的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体<sup>[2]</sup>。由此可见，弄清高浓度掺镁引起晶体缺陷结构的变化及其与光折变中心(Fe<sup>3+</sup> 等)的相互作用机制对于提高晶体的抗光伤性以及进一步控制和利用光折变效应有重要意义。

一般地说，在未掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中存在着几 ppm 到几十 ppm 的铁或其它过渡金属杂质，它们对 LiNbO<sub>3</sub> 这类近绝缘晶体的电子性质(如电导率、光电导和磁性等)产生举足轻重的影响，但如此低的掺杂浓度一般不足以引起其它大部分宏观物理量的改变。为此，我们选取典型的光折变中心铁作为“标记杂质”，以近似相同的浓度分别加入未掺镁和高掺镁(浓度~6.0 mol% MgO)的 LiNbO<sub>3</sub> 一致熔化组分中，测量它们的紫外吸收边、OH<sup>-</sup> 红外光谱

本文 1988 年 11 月 26 日收到，修改稿 1989 年 4 月 19 日收到。

\* 国家自然科学基金资助项目。

\*\* 工作单位：中国科学院上海硅酸盐所。

和  $\text{Fe}^{3+}$  的室温 ESR 光谱, 并进行比较, 两者之间的显著差异表明晶体中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子环境发生了突变, 显然它应与掺镁浓度阈值效应有关<sup>[3]</sup>. 据此我们提出  $\text{LiNbO}_3$  晶体中的  $\text{Fe}^{3+}$  由在未掺杂或轻掺镁  $\text{LiNbO}_3$  晶体中占据 Li 位转变为在阈值浓度以上的  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  晶体进入 Nb 位的假设. 我们根据这一假设, 并按照不久前提出的掺镁浓度阈值效应模型<sup>[4]</sup>, 对光吸收和 ESR 光谱实验结果进行了讨论.

## 2. 实验方法

实验用的晶体是用提拉法在一致熔化组分熔体中生长的, 光学质量良好, 晶体经单畴化处理后, 经切割、抛光成平行于  $c$  轴的晶片. 本文共使用两组四种晶体, 列于表 1. 其中 No. 3 和 No. 6 样品用作比较, 晶体中的铁杂质来自原料本身或坩埚沾污; 而 No. 5 和 No. 7 样品则在熔体中加入高纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂剂. 由于采用浮秤自动等径生长和合适的生长条件, 得到的  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  和  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg} + \text{Fe}$  晶体中铁杂质分布均匀, 无宏观生长条纹. 晶体中的铁含量用原子吸收光谱法测定, 紫外光吸收边用 Beckman UV-VIS-IR 分光光度计测量,  $\text{OH}^-$  红外吸收光谱用 NICOLET7000 型傅里叶红外分光光度计测量, 室温 ESR 光谱用 JES-FEIXG 光谱仪测量. 晶体的  $c$  轴与磁场平行, 本文测量了 No. 3、No. 5 和 No. 7 样品.

表 1 本文采用的  $\text{LiNbO}_3$  样品

Table 1 The crystals used in the present study.

样品编号	No. 3	No. 5	No. 6	No. 7
Li/Nb(熔体)	0.945	0.945	0.945	0.945
MgO(mol% MgO, 熔体)	0	0	6.0	6.0
含 Fe 量(ppm, 晶体)	64	650	30	530

## 3. 实验结果

图 1 为表 1 所列样品在光吸收边附近的光吸收曲线. 根据我们的估算,  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  晶体中产生阈值效应的掺镁浓度阈值应为  $5.3 \text{ mol}\% \text{ MgO}$ <sup>[4]</sup>, 所以 No. 6 和 No. 7 的掺镁浓度均已超过阈值. 由图 1 可见高掺镁的  $\text{LiNbO}_3$  晶体(No. 6) 相对一致熔化组分晶体(No. 3) 的光吸收边有一紫移, 这一结果与有关报道一致<sup>[5]</sup>. 从图 1 中还可看出,  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  晶体的吸收曲线明显不同于未掺杂晶体, 而且,  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg} + \text{Fe}$ (No. 7) 的吸收曲线与只掺铁的样品(No. 5) 同样存在着向高能一侧的“紫移”.

图 2 为表 1 所列样品的室温  $\text{OH}^-$  红外吸收光谱. 未掺杂一致熔化组分晶体(No. 3) 和  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (No. 5) 的  $\text{OH}^-$  谱无明显区别, 而  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (No. 6) 和  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg} + \text{Fe}$ (No. 7) 的  $\text{OH}^-$  吸收带的中心峰从 No. 3 和 No. 5 的  $3482 \text{ cm}^{-1}$  移动到 No. 6 和 No. 7 的  $3536 \text{ cm}^{-1}$ , 这一结果与 Sweeney 和 Bryan 报道的掺镁  $\text{LiNbO}_3$  晶体的阈值效应一致<sup>[3]</sup>. No. 6 和 No. 7 与 No. 3 和 No. 5 相比, 吸收峰变窄并具有双峰结构, 但只存在于掺镁浓度超过阈值的晶体中. 从图 2 看出, No. 7 样品存在该峰的同时, 且在该吸收峰低能一侧出现

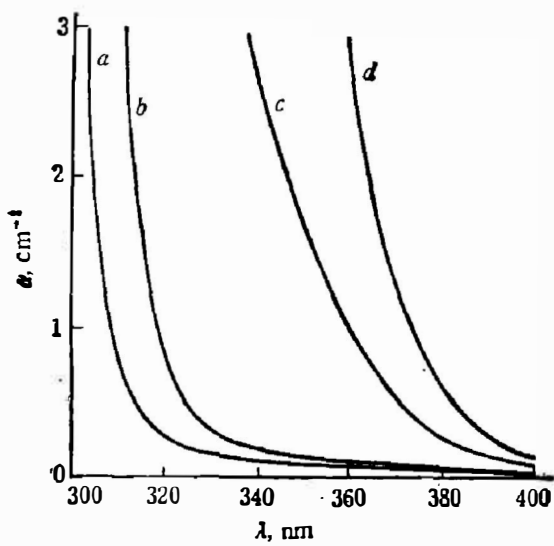


图 1 四种晶体在吸收边附近的光吸收曲线

- a:  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (No. 6);
- b:  $\text{LiNbO}_3$  (No. 3);
- c:  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}+\text{Fe}$  (No. 7);
- d:  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  (No. 5)

Fig. 1 Absorption spectra of various  $\text{LiNbO}_3$  crystals near the absorption edge 3 (see Table 1).

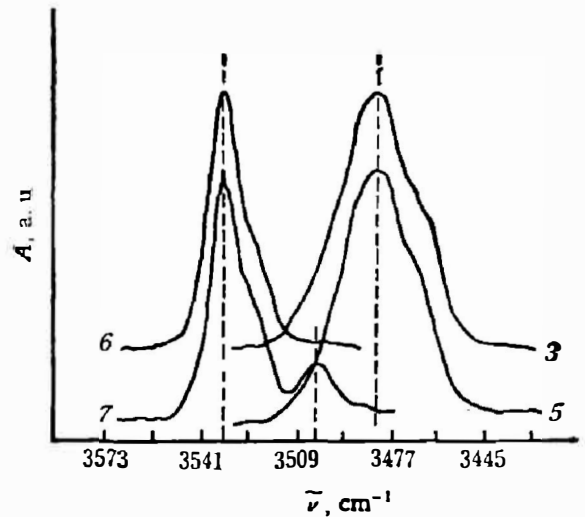


图 2 表 1 各种  $\text{LiNbO}_3$  晶体的室温  $\text{OH}^-$  红外吸收光谱

- No. 3: 一致熔化未掺杂  $\text{LiNbO}_3$ ;
- No. 5:  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ;
- No. 6:  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ ;
- No. 7:  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}+\text{Fe}$

Fig. 2 Room temperature  $\text{OH}^-$  infrared absorption spectra of various  $\text{LiNbO}_3$  crystals (see Table 1).

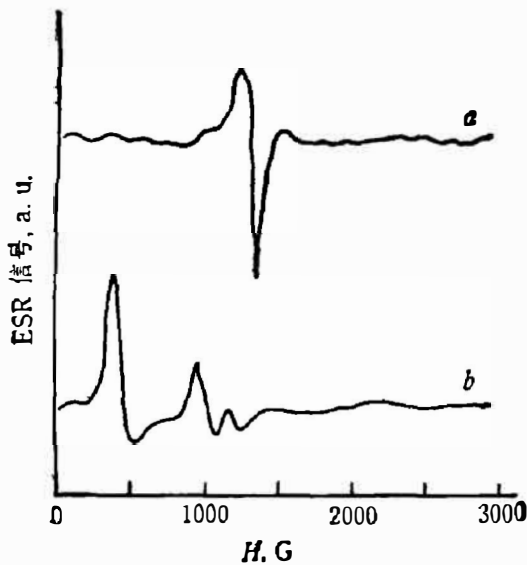


图 3 掺铁  $\text{LiNbO}_3$  晶体室温 ESR 谱 ( $H$  平行于  $c$  轴)

- (a):  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}+\text{Fe}$  (No. 7);
- (b):  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  (No. 5)

Fig. 3 Room temperature  $\text{Fe}^{3+}$  ESR spectra ( $H \parallel C$ ).

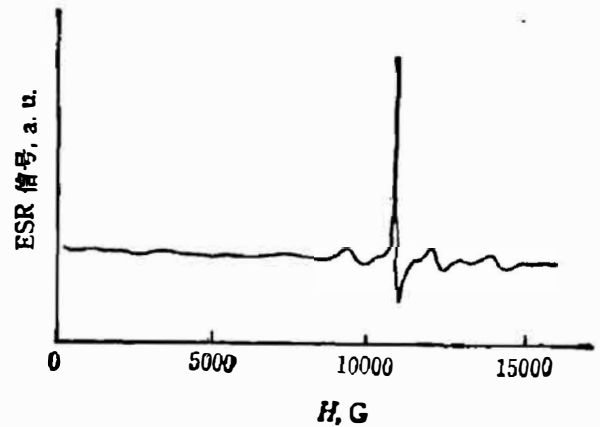


图 4  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}+\text{Fe}$  (No. 7) 晶体中  $\text{Fe}^{3+}$  的 Q 带 ESR 谱

Fig. 4 Q-band  $\text{Fe}^{3+}$  ESR spectrum of  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}+\text{Fe}$  crystal ( $H \parallel C$ ).

一峰值位置为  $3504 \text{ cm}^{-1}$  的小吸收峰 ( $2.854 \mu\text{m}$ ), 这一小特征峰尚未见报道. 室温 ESR 波谱示于图 4, 图中未包括未掺杂晶体 (No. 3) 的波谱, 因为未观察到有意义的信号. 比较图 3 中两种晶体的  $\text{Fe}^{3+}$  ESR 谱线 a 和 b, 不难看出两者存在着有意义的差别. 这可能意味着由于高浓度  $\text{MgO}$  的掺入,  $\text{Fe}^{3+}$  将占据不同的晶格位置, 从而使它处于不同的离子环

境. 这一结果与文献[6]在 77 K 测得的 ESR 谱是一致的. 此外, 图 4 表明我们测得的  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}+\text{Fe}$  晶体中  $\text{Fe}^{3+}$  的 Q 带 ESR 谱结果, 由此推算出 No. 3 样品中  $\text{Fe}^{3+}$  的  $g=1.98$ , 而文献[7]报道的  $g=2.0024$ .  $g$  因子的差别主要是由于自旋-轨道相互作用的强弱不同所致, 两种  $g$  因子的差别, 也为  $\text{LiNbO}_3$  晶体中掺镁浓度阈值效应引起铁杂质占位情况的改变提供了有力的旁证.

## 4. 讨 论

$\text{LiNbO}_3$  晶体的基本光学吸收边被认为是电子从  $\text{O}^{2-}$  的 p 轨道到  $\text{Nb}^{5+}$  d 轨道的跃迁<sup>[8]</sup>. 而在  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  晶体中则取决于氧的 p 态至铁离子 d 态之间的电荷转移跃迁<sup>[9]</sup>. 当然,  $\text{Fe}^{3+}$  的吸收边与铁和氧周围的离子环境有关. 按照  $\text{LiNbO}_3$  的晶体结构, 每个  $\text{O}^{2-}$  有 6 个最邻近的格位, 分别为 2 个  $\text{Nb}^{5+}$ , 2 个  $\text{Li}^+$  及 2 个空格位<sup>[10]</sup>. 如果  $\text{Fe}^{3+}$  进入 Li 位, 则  $\text{O}^{2-}$  的最近邻为 1 个  $\text{Fe}^{3+}$ 、1 个  $\text{Li}^+$ 、2 个  $\text{Nb}^{5+}$  和 2 个空格位; 而若  $\text{Fe}^{3+}$  进入 Nb 位, 则变成 1 个  $\text{Fe}^{3+}$ , 2 个  $\text{Li}^+$ , 1 个  $\text{Nb}^{5+}$  和 2 个空格位. Nb 和 Li 的价电荷分别为 +5 和 +1, 不难看出,  $\text{Fe}^{3+}$  进入 Li 位的情况下  $\text{O}^{2-}$  的极化程度较大, 从而降低了电子从  $\text{O}^{2-}$  p 轨道转移到  $\text{Fe}^{3+}$  d 轨道的势垒. 反之, 当  $\text{Fe}^{3+}$  进入 Nb 位, 相应的电子跃迁能量提高, 这意味着  $\text{Fe}^{3+}$  吸收边的“紫移”, 这正是图 1 中 No. 7 样品的情形.

我们曾系统地研究了一组不同 Li/Nb 和另一组不同掺镁浓度一致熔化组分的  $\text{LiNbO}_3$  晶体的  $\text{OH}^-$  红外吸收光谱, 实验中观察到它对于晶体中因组分或掺镁引起的阳离子环境的变化十分敏感, 从而提出把  $\text{OH}^-$  吸收带作为检测  $\text{LiNbO}_3$  晶体缺陷结构的一种探针<sup>[11]</sup>. 我们认为,  $\text{OH}^-$  红外吸收光谱对于研究缺陷结构与光折变中心的相互作用同样有效. 比较图 2 中各种晶体的  $\text{OH}^-$  吸收光谱, 并考虑到  $\text{OH}^-$  吸收带对晶体中阳离子位置变化的敏感性, 可以推测在掺有高浓度镁和未掺镁的  $\text{LiNbO}_3$  晶体中的  $\text{Fe}^{3+}$  处于不同的晶格位置, 这与两种样品的室温 ESR 谱一致. 我们在文献[10]中提出, 在一致熔化组分晶体中的  $\text{Fe}^{3+}$  应占据 Li 位. 因此, 当 MgO 掺杂浓度大于阈值时,  $\text{Fe}^{3+}$  应进入 Nb 位. 但根据离子置换的一般规律, 由于  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  在电荷数、离子半径等方面的明显差异,  $\text{Fe}^{3+}$  很难直接进入 Nb 位. 这里可能出现两种情况: 一是  $\text{Fe}^{3+}$  成对地分别进入 Nb 位和 Li 位, 这种离子对将是完全电荷补偿的, 且十分稳定, 当然这需要 ESR 和穆斯堡尔光谱的精确测定来加以证实; 另一种可能是  $\text{Fe}^{3+}$  全部进入 Nb 位, 在这种情况下, 晶格将如何弛豫以形成相对稳定的结构是一个问题. 一个类似的例子是  $\text{Li}/\text{Nb}=0.945$  的一致熔化组分的  $\text{LiNbO}_3$  晶体, 其中过量的 Nb 并不象初期缺陷结构模型所描述的那样简单地进入 Li 位, 而是伴随产生 Nb 空位, 构成  $[\text{Nb}_{\text{Li}}^{\bullet}\cdot\text{V}_{\text{Nb}}^{\bullet}]$  复合缺陷 ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$  为 Li 位上的 Nb,  $\text{V}_{\text{Nb}}$  为 Nb 空位)<sup>[12,13]</sup>. 也许,  $\text{Fe}^{3+}$  进入 Nb 位可能会产生相应的缺陷复合体.

光折变效应的两个主要参数是光伏电流和光电导率. 以往的研究多侧重于过渡金属离子的浓度和价态对光折变效应的影响. 高掺 Mg  $\text{LiNbO}_3$  晶体阈值效应的发现, 提出了过渡金属离子在晶格中的位置与光折变效应的关系问题, 这一研究对于提高以  $\text{LiNbO}_3$  为代表的一大批  $\text{ABO}_3$  型晶体的抗光折变能力是十分重要的.

## 参 考 文 献

- [1] Bryan D. A., Gerson R. and Tomaschke H. E., *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 847.  
 [2] Gerson R. et al., *J. Appl. Phys.*, **60** (1986), 3553.  
 [3] Sweeney K. L. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984), 805.  
 [4] 冯锡淇等, 中国科学, **A** 辑(1989), 6:665.  
 [5] Földvári I., Polgár K. and Mecseki A., *Acta Phys. Hungarica.*, **55** (1984), 321.  
 [6] Sweeney K. L. et al., *J. Appl. Phys.*, **57** (1985), 1036.  
 [7] Herrington J. B., Dischler B. and Schneider J., *Solids State Commun.*, **10**(1972), 509.  
 [8] Redfield D. and Burke W. J., *J. Appl. Phys.*, **45** (1974), 4566.  
 [9] Clark M. G., Disalvo F. J. and Glass A. M., *J. Chem. Phys.*, **59** (1973), 6209.  
 [10] 冯锡淇等, 中国科学, **A** 辑(1987), 6: 614.  
 [11] 冯锡淇等, 物理学报, **37** (1988), 2062.  
 [12] Abrahams S. C. and Marsh P., *Acta Crystallogr., Sect E: Struct. Sci.*, **B42**(1986), 618.  
 [13] Smyth D. M., *Proceedings of the 6th IEEE Inter. Symp. on Appl. of Ferroelectrics*, Lehigh Univ. Bethlehem, PA, USA, 8-11 June, 1986, P. 115.

## STUDY OF OPTICAL ABSORPTION AND ESR SPECTRA IN $\text{LiNbO}_3:\text{Mg} + \text{Fe}$ CRYSTALS\*

FENG XIQI\*\*, ZHANG JIZHOU\*\*, YING JIFENG\*\*, LIU JIANCHENG\*\*

(Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing, China)

### ABSTRACT

Taking transition metal iron as a "marked impurity", two kinds of iron-doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals have been grown. The amount of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the crystals is close to each other. Their contents of  $\text{MgO}$  in congruent growing melt are  $0.945 \pm 0$  mol%  $\text{MgO}$  and  $0.945 \pm 6$  mol%  $\text{MgO}$ , respectively. The measurements of optical absorption edge,  $\text{OH}^-$  absorption bands and  $\text{Fe}^{3+}$  ESR spectra in  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  and  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg} + \text{Fe}$  are made. The significant difference between them reveals that the ionic environment of  $\text{Fe}^{3+}$  cation in the two kinds of iron-doped crystals is different. According to this, the experimental results of optical absorption and ESR measurements are qualitatively explained.

\* Project supported by the Fund of the Natural Sciences of China.

\*\* Permanent address: Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai, China,