

掺镁铌酸锂晶体抗光折变微观机理研究*

孔勇发 李兵 陈云琳 黄自恒 陈绍林 张玲 刘士国 许京军

(南开大学光电材料研发中心, 天津, 300071)

阎文博 刘宏德 王岩 谢翔 张万林 张光寅

(南开大学光子学中心, 天津, 300071)

摘要 研究了掺镁掺铁铌酸锂晶体的紫外、可见及红外光谱, 首次发现当掺镁量超过通常所说的阈值(第一阈值)时, Fe^{3+} 离子和部分 Fe^{2+} 离子的晶格占位由锂位变为铌位, 但仍有部分 Fe^{2+} 离子留在锂位. 晶体缺陷化学分析表明, 继续增加掺镁量, 占锂位的 Fe^{2+} 离子数将逐渐减少; 当掺镁量达到另一个适当的值(第二阈值)时, 全部 Fe^{2+} 都占铌位, 晶体的抗光折变能力空前提高, 这种现象称作双阈值效应.

关键词 掺镁铌酸锂晶体, 抗光折变, 微观机理, 吸收光谱.

SYUDY ON THE MICRO-MECHANISM OF MG-DOPED LITUIUM NIOBATE CRYSTALS AGAINST PHOTOREFRACTION*

KONG Yong-Fa LI Bing CHEN Yun-lin HUANG Zi-Heng CHEN Shao-Lin

ZHANG Ling LIU Shi-Guo XU Jing-Jun

(R&D Center for Photon-Electro Materials, Nankai University, Tianjin 300071, China)

YAN Wen-Bo LIU Hong-De WANG Yan XIE Xiang ZHANG Wan-Lin ZHANG Guang-Yin

(Photonics Center, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract The ultraviolet-visible and infrared absorption spectra of Fe_2O_3 and MgO co-doped lithium niobate (LiNbO_3) crystals were studied. It was found that some Fe^{2+} ions were still in Li-sites though Fe^{3+} ions changed their site occupation from Li-sites to Nb-sites while the doping concentration of MgO was above the threshold (the first threshold). Defect chemical analysis shows that the amount of Fe^{2+} ions will decrease as the doping concentration of Mg increases, and when the doping concentration reaches a suitable value (the second threshold) all Fe^{2+} ions in Li-sites will diminish. It is expected that LiNbO_3 crystal doped with the second threshold will have an excellent ability to resist laser induced optical damage. This phenomenon is called as double thresholds effect.

Key words Mg doped lithium niobate crystal, anti-photorefracton, micro-mechanism, absorption spectra.

引言

铌酸锂晶体是一种集电光、声光、非线性、光折变及激光活性等效于一身的罕见晶体, 在电光调制、电光开关、光波导、倍频、高密度信息存储等方面有着广泛的应用前景, 是一种如 Si 单晶一样不可多得的人工晶体. 铌酸锂晶体的一个显著特点是光折变, 即当一定波长和能量的激光通过晶体时, 会造成晶体折射率的变化^[1]. 铌酸锂晶体的光折变一方面

开拓了它在全息存储、光放大等领域的应用, 同时又限制了它在频率转换、光参量振荡等方面的应用.

1980 年南开大学和西南技术物理所合作在南开大学实验室发现当铌酸锂晶体中的掺镁量超过 4.6mol. % 时, 晶体的抗光折变能力可以提高 2 个量级以上^[2]. 唯象的研究表明, 高掺镁铌酸锂晶体抗光折变能力大幅提高的直接原因是光电导的显著提高^[3,4]; 而造成光电导显著提高的微观原因被认为是, 当掺镁量超过阈值时, 晶体中的反位铌离子重新

* 国家自然科学基金(批准号 60108001, 10174040)资助项目
稿件收到日期 2002-08-11, 修改稿收到日期 2002-10-08

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60108001 and 10174040)

Received 2002-08-11, revised 2002-10-08

回到铌位,而作为光折变受主的杂质离子(如 Fe^{3+})的晶格占位也由锂位变为铌位,从而失去光折变受主的能力,而导致光电导的显著增加。

1988年南开大学的温金珂等人发现富锂掺镁铌酸锂晶体的抗光折变能力可以比同成分掺镁铌酸锂晶体再提高1个量级^[5]。1998年日本的 Yamamoto 等人发现近化学计量比掺镁铌酸锂晶体的抗光折变能力比同成分铌酸锂晶体提高4个量级^[6]。唯象的研究表明,当掺镁量超过阈值后,再增加掺杂量晶体的光电导变化不大,而当晶体的锂铌比提高时,晶体的光生伏特电流逐渐减小^[7]。但造成这一现象的微观机理至今没有搞清。这说明,我们对掺镁铌酸锂晶体高抗光折变能力微观机理的认识并不全面。

本文研究了掺镁掺铁铌酸锂晶体的紫外、可见及红外光谱,首次发现当掺镁量超过阈值时, Fe^{3+} 离子和部分 Fe^{2+} 的晶格占位由锂位变为铌位,但仍有部分 Fe^{2+} 离子留在锂位。结合晶体缺陷化学分析的结果,我们得出掺镁铌酸锂晶体实际上应该存在2个阈值,当掺镁量达到第二个阈值,全部 Fe^{2+} 都占铌位,晶体的抗光折变能力空前提高。基于此,我们首次提出了双阈值效应。

1 实验

研究中所用掺铁及共掺铁掺镁铌酸锂晶体均由 Czochralski 方法生长,样品组分及编号参见表1。所用原料为高纯度的 Nb_2O_5 、 Li_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 MgO ,生长方向为 *c* 轴。样品I为1mm的 *y* 片,其中 *c* 方向的长度接近晶体的高度;样品II至V为1mm的 *c* 片。样品为原生态,未经过氧化还原处理,加工为光学级抛光。

表1 实验所用样品的组成及入射光的方向
Table 1 The composition (in melt) and the incident light propagating direction of the samples

Sample Number	[Li]/[Nb]	Fe_2O_3 (wt. %)	MgO (mol. %)	Direction
I	48.4/51.6	0.05	5	<i>y</i> -axis
II	48.4/51.6	0.1	0	<i>c</i> -axis
III	48.4/51.6	0.1	3	<i>c</i> -axis
IV	48.4/51.6	0.1	5	<i>c</i> -axis
V	50.5/49.5	0.1	5	<i>c</i> -axis

红外光谱在 Nicolet-701 FT-IR 光谱仪上进行,通光方向沿晶体的 *y* 轴,并沿 *c* 轴方向移动,以观测晶体不同位置的光吸收情况;紫外-可见光谱在 Shimadzu UV-365 分光光度计上进行,通光方向沿晶体的 *c* 轴。

2 结果及讨论

2.1 红外吸收谱

图1是共掺铁掺镁铌酸锂晶体的红外吸收谱,图中的曲线从上到下对应于晶体的上部到下部。由于镁在铌酸锂晶体中的有效分凝系数为1.2,所以在晶体的生长过程中,Mg的含量在逐渐减少。图1中底部的曲线只在 3484cm^{-1} 附近有一个很强的 OH^- 吸收峰,表明晶体的掺杂量在阈值以下。顶部的曲线在 3535cm^{-1} 附近有一个很强的吸收峰,在 3504cm^{-1} 附近有一个较小的吸收峰。我们已经知道, 3535cm^{-1} 附近的 OH^- 吸收峰对应于 Mg^{2+} 占铌位, 3504cm^{-1} 附近的 OH^- 吸收峰对应于 Fe^{3+} 占铌位^[8]。图1中间的曲线显示了当Mg的掺杂量由低于阈值到高于阈值时,其 OH^- 吸收谱变化的全过程。我们可以看到,当掺镁量刚刚超过阈值时,对应于 Fe^{3+} 占铌位的 3504cm^{-1} 吸收峰非常强烈,表明此时 Fe^{3+} 离子的晶格发生了本质的变化;随着掺镁量大进一步增加,对应于 Mg^{2+} 离子占铌位的 3535cm^{-1} 吸收峰的强度逐渐增强,对应于 Fe^{3+} 离子的 3504cm^{-1} 吸收峰则逐渐减弱,这显示 H^+ 离子在铌酸锂晶格的占位几率与该离子的相对数量有关。总之,图1有力地证明了当掺镁量超过阈值时, Fe^{3+} 离子的晶格占为发生了明显的变化,即由原来的锂位变到了铌位。

2.2 紫外-可见光谱

样品II至V的紫外-可见光谱如图2所示。从图

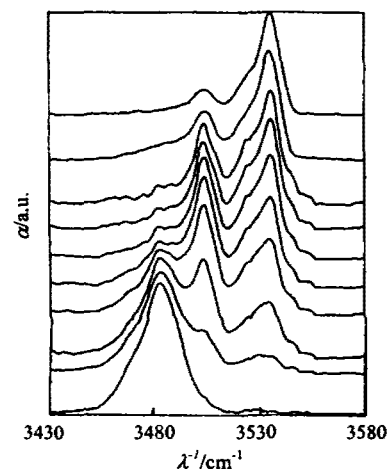


图1 共掺铁掺镁铌酸锂晶体的红外吸收谱,从下到上晶体中镁的含量逐渐增加

Fig. 1 The IR absorption spectra in different parts of $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}, \text{Mg}$ along the *c*-axis, the content of Mg increase from the bottom to the top

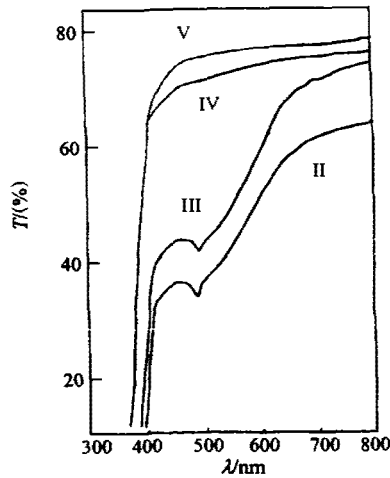


图2 样品II至V的紫外-可见吸收谱
Fig.2 The ultraviolet-visible absorption spectra of sample II to V

可以看到,对于样品II和III,从吸收边到800nm有一宽阔的吸收带,并且在482.5nm有一尖锐的吸收峰.我们知道,482.5nm的尖锐吸收峰对应于 Fe^{3+} 离子的 $d-d$ 电子自旋禁带跃迁;吸收边至800nm的吸收带对应于 Fe^{2+} 离子的 $\text{Fe}^{2+} - \text{Nb}^{5+}$ 价间跃迁^[9].样品III的吸收谱线与样品II基本相同.而对于样品IV和V,位于482.5nm的尖锐吸收峰已经观察不到;吸收边到800nm的宽阔吸收带大幅减小,其强度已经比较接近本征吸收.这表明当掺镁量超过阈值后, Fe^{3+} 离子的晶格占位已经发生变化,由于晶格位置的不对称性而造成的禁带电子跃迁已经消失,综合前面的文献报道及缺陷的晶格结构分析,不难理解 Fe^{3+} 离子的晶格占位已经由锂位变为铌位;宽吸收带强度的大幅减小,表明占据锂位的 Fe^{2+} 离子数目已大幅减少,从侧面证明大部分的 Fe^{2+} 离子在掺镁量超过阈值后晶格占位也发生了变化,即由锂位变为铌位.样品V相对于样品IV,对应于 Fe^{2+} 离子的宽幅吸收带又进一步减小,表明锂铌比的提高可以进一步减少占据锂位的 Fe^{2+} 离子数,也即提高晶体的锂铌比可以使更多的 Fe^{2+} 离子的晶格占位由锂位变为铌位.

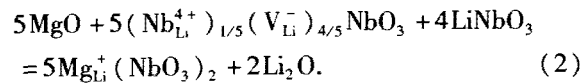
3 缺陷化学分析

为了深入分析掺镁铌酸锂晶体抗光折变微观机理,我们对其缺陷化学进行了分析.我们知道,通常使用的铌酸锂晶体为同成分晶体,其中含有大量的本征缺陷.关于铌酸锂晶体的本征缺陷结构,已经有大量文献报道,人们提出过各种各样的缺陷结构

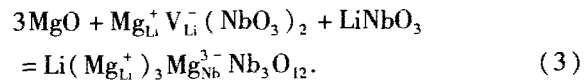
模型.最近的研究结果表明锂空位模型更为合适^[10].所谓锂空位模型,即晶体中所缺少的锂大部分以锂空位的形式存在,为了电荷平衡,晶体中还存在着1/4锂空位数量的反位铌离子.用缺陷化学方程式可表示为



在晶体中掺入Mg,当Mg的掺杂量较低时,镁离子将取代反位铌离子和正常晶格上的锂离子^[11],



这个过程一直持续到所有的反位铌离子被取代.再增加Mg的掺入量,我们认为3个镁离子将消灭1个锂空位,在铌酸锂晶格中将出现 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的固体:



这个过程将持续到所有的锂空位被消除.再增加掺镁量,晶体中将有多相产生.为了区别这2个不同的过程,我们将所有反位铌离子都消除的掺镁量,即通常所讲的阈值,称为第一阈值;将所有锂空位都消除的掺镁量称作第二阈值.

不论是掺杂还是原料中所带有的杂质,晶体中的光折变敏感离子在所难免.以铁离子为例,它在晶体中以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的形式存在.从我们以上的研究结果来看,当Mg的掺变量超过第一阈值时, Fe^{3+} 离子及大部分的 Fe^{2+} 离子的晶格占位将发生改变,即由锂位变到铌位.由于 Fe^{3+} 离子的价态比 Mg^{2+} 离子高,在反位铌离子由锂位转为铌位之后, Fe^{3+} 离子先于 Mg^{2+} 离子占铌位是可以理解的. Fe^{2+} 离子与 Mg^{2+} 离子同为二价,从价态的角度来看,当掺镁量超过第一阈值时,它们应该同时由锂位变到铌位.但是由于 Fe^{2+} 离子的电负性(1.7)比 Mg^{2+} 离子(1.2)更偏离 Li^+ 离子(1.0), Fe^{2+} 离子更倾向先于 Mg^{2+} 离子占铌位,这也是当掺镁量超过第一阈值时,样品III和IV对应于 Fe^{2+} 离子的吸收相对于样品I和II大幅减小的原因.但是,样品III和IV中 Fe^{2+} 离子的吸收并没有完全消失,这表明晶体中仍有部分 Fe^{2+} 离子占锂位.我们认为,占锂位的 Fe^{2+} 离子与锂空位形成一个电荷自补偿的缺陷集团, $\text{Fe}_{\text{Li}}^+ - \text{V}_{\text{Li}}^-$,由于大量锂空位的存在,该缺陷集团的形成是非常容易的,正是由于它的相对稳定,造成了仍有部分 Fe^{2+} 离子在掺镁量超过第一阈值后仍停留在锂位的现象.实际上,从式(2)可以看出,掺镁铌酸锂晶体中大量的镁离子也是以类似的缺陷集

团 $Mg_{Li}^+ - V_{Li}^-$ 形式存在的。

继续增加掺杂量,晶体中的锂空位将逐步减少,占锂位的 Fe^{2+} 离子数将逐步减小。从光折变理论可以知道,光生伏特电流与光生载流子数量成正比。所以作为光折变载流子施主的 Fe^{2+} 离子数目的减少,直接造成光生伏特电流的减小。从 Furukawa 等人的研究结果可以知道^[10],随着光生伏特电流的减小,晶体的抗光折变能力逐渐增强。

只有将所有的锂空位全部消除, $Mg_{Li}^+ - V_{Li}^-$ 和 $Fe_{Li}^+ - V_{Li}^-$ 这样的缺陷集团才能消除,因此我们提出掺镁铌酸锂晶体的所谓第二阈值。掺杂量超过第二阈值,所有的锂空位都被消除,上述的缺陷集团也就不可能存在, Fe^{2+} 离子也只能占铌位,失去光折变施主中心的作用,晶体抗光折变性能空前提高。

对于同成份掺镁铌酸锂晶体,如果晶体的锂铌比为 48.4/51.6,则晶体中缺锂量,也即多余的铌为 3.2mol.%,由缺陷化学方程式(1)和(2)可得 Mg 的第一阈值为 5.3mol.%;由化学方程式(1)~(3)可得第二阈值为 21.2mol. %。

应当指出的是,缺陷化学方程式(1)~(3)表明铌酸锂晶体的掺杂阈值与晶体的锂铌比密切相关。如果我们设晶体的缺锂量 C_{Li}^d 为 x mol.%,由方程式(1)和(2)可得第一阈值(C_{th}^1)为 $5x/3$ mol.%;由方程式(1)~(3)可得第二阈值(C_{th}^2)为 $20x/3$ mol. %。

对于近化学计量比铌酸锂晶体,如果晶体的锂铌比为 49.9/50.1,容易求得晶体的第一阈值为 0.3mol.%,第二阈值为 1.3mol. %。由此可见,晶体的锂铌比稍有不同,其掺杂阈值的相差非常巨大。

我们将晶体的锂铌比和掺镁量 C_{Mg} 与掺杂阈值

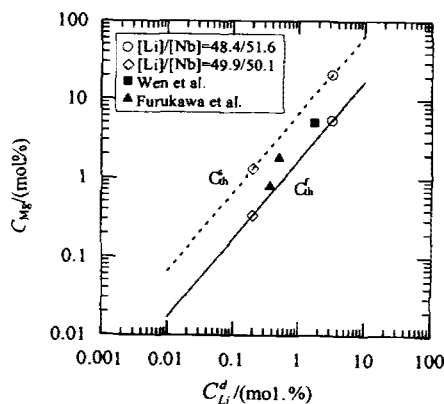


图3 铌酸锂晶体中缺锂量和掺镁量与掺杂阈值的关系
Fig.3 Relationship between the content of Li deficiency with Mg doping and the thresholds

的关系表示在图3中。图中实线下方的区域表示没有达到第一阈值,晶体的光折变很严重;虚线上方的区域超过第二阈值,晶体的抗光折变能力非常强;实线和虚线之间的区域表示达到了第一阈值但没有达到第二阈值,晶体的抗光折变能力较没有达到阈值的晶体有大幅提高,但还不具备达到第二阈值时的超强抗光折变能力,晶体的组份越接近虚线抗光折变能力越强。我们将温金珂及 Furukawa 等人的结果也表示在图3中,从中可以明显地看出,他们的晶体还有很大潜力可挖。

4 结语

通过红外-可见-紫外光谱的测量,我们首次发现当铌酸锂晶体中的掺镁量超过通常所说的阈值(第一阈值)时,只有 Fe^{3+} 离子和部分 Fe^{2+} 离子的晶格占位发生改变,即由锂位变为铌位,但仍有部分 Fe^{2+} 离子停留在铌位,继续提高掺镁量或锂铌比,占锂位的 Fe^{2+} 离子将逐步减少。作为光折变受主离子的反位铌及 Fe^{3+} 离子的消失是当镁的掺杂量超过第一阈值时晶体的抗光折变能力大幅提高的微观原因;由于作为光折变施主的 Fe^{2+} 离子仍有部分停留在锂位,此时晶体抗光折变能力还不是很高。继续增加掺镁量或提高锂铌比,晶体中占锂位的 Fe^{2+} 离子将逐步减少,使光生伏特电流逐步减小,晶体的抗光折变性能逐步提高。

基于以上结论及缺陷化学的分析结果,我们首次提出晶体中存在第二掺杂阈值,当掺杂量超过此阈值,晶体中的锂空位将完全消失,同时作为光折变施主的杂质离子,如占锂位的 Fe^{2+} ,也将全部消失,此时晶体的抗光折变能力空前提高,我们将这种现象称作双阈值效应。我们预计掺杂量达到双阈值的铌酸锂晶体的抗光折变能力将比同成份铌酸锂晶体提高5个量级以上。铌酸锂晶体的双阈值效应与晶体的锂铌比关系密切,对于近化学计量比铌酸锂晶体,只需要少量的掺杂就能达到第一阈值和第二阈值,因此近化学计量比掺镁铌酸锂是一种非常有希望的晶体,可望在频率转换及光参量振荡等方面获得广泛的实际应用。

REFERENCES

- [1] Askin A, Boyd G D, Dziedzic J M, et al. Optically-induced refractive index inhomogeneities in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 1966, 9: 72
- [2] Zhong Gi-guo, Jin Jian, Wu Zhong-kang. Measurements of Optically Induced Refractive-Index Damage of Lithium Ni-

- bate Doped with Different concentration of MgO. In *Proceeding of 11th International Quantum Electronic Conference, IEEE*, 1980, **80**: 631
- [3] Wang Hua-Fu, Shi Guo-Tong, Wu Zhong-Kang. Photovoltaic effect in LiNbO_3 : Mg. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1984, **89**: K211
- [4] Bryan D A, Gerson R, Tomaschke H E. Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**: 847
- [5] Wen Jin-Ke, Wang Liang, Tang Yan-Sheng, *et al.* Enhanced resistance to photorefractive and photovoltaic effect in Li-rich LiNbO_3 : Mg crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**: 260
- [6] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S, *et al.* Stoichiometric Mg: LiNbO_3 as an effective material for nonlinear optics. *Opt. Lett.*, 1998, **23**: 1892
- [7] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S, *et al.* Photorefraction in LiNbO_3 as a function of $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ and MgO concentrations. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 2494
- [8] Kong Yong-Fa, Deng Jia-Chun, Zhang Wan-Lin, *et al.* OH^- absorption spectra in doped lithium niobate crystals. *Phys. Lett. A*, 1994, **196**: 128
- [9] Schirmer O F, Thiemann O, Wohlecke M. Defects in LiNbO_3 -I. experimental aspects. *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, **52**: 185
- [10] Iyi N, Kitamura K, Izumi F, *et al.* Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *J. Solid State Chem.*, 1992, **10**: 340
- [11] Liu Jian-Jun, Zhang Wan-Lin, Zhang Guang-Yin. Defect chemistry analysis of the defect structure in Mg-doped LiNbO_3 crystals. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1996, **156**: 285