

文章编号: 0258-7025(2005)07-0965-04

Co²⁺:LiNbO₃晶体的坩埚下降法生长 及其光谱性质

夏海平, 王金浩, 章践立, 张约品, 聂秋华
(宁波大学光电子功能材料研究所, 浙江 宁波 315211)

摘要 应用坩埚下降法,以同成分化学摩尔分数比(Li₂O:48.6%,Nb₂O₅:51.4%)为原料,以CoO作为掺杂物,在合适的温度梯度(20~40℃/cm)与生长速度(1~3mm/h),生长出了Co²⁺掺杂摩尔分数分别为0.1%与0.3%的LiNbO₃(LN)晶体。用X射线衍射(XRD)与差热分析(DTA)表征了获得的晶体。测定了不同部位晶体从350~2500nm的吸收光谱。观测到520nm,549nm与612nm三个分裂的尖吸收峰以及以1358nm为发光中心的吸收带。从吸收特性表明,Co离子掺杂于畸变的氧八面体中,呈现+2价态,并且沿着晶体生长方向浓度逐渐减少,Co²⁺在LiNbO₃晶体中的有效分凝系数大于1。研究了不同部位晶体在900nm以下的荧光光谱特性,在750nm发现有较强的荧光发射,并随着激发波长的增长,荧光发生红移。

关键词 材料; 铌酸锂光学晶体; 坩埚下降法; 光谱

中图分类号 O 782; O 734 **文献标识码** A

Co²⁺-Doped LiNbO₃ Crystals Grown by the Bridgman Method and Their Optical Spectra

XIA Hai-ping, WANG Jin-hao, ZHANG Jian-li, ZHANG Yue-pin, NIE Qiu-hua
(Key Laboratory of Photo-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract The growth of LiNbO₃(LN) crystals doped with Co²⁺ ions in 0.1 and 0.3 mol% concentrations by the Bridgman method in congruent composition (Li₂O: 48.6mol%, Nb₂O₅: 51.4mol%) and CoO as dopant under the conditions of temperature gradient around 20~40℃/cm for solid-liquid interface and growth rate of 1~3 mm/h was reported. The X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA) were used to characterize the crystals. The absorption spectra of different parts of crystals from 350 to 2500 nm were recorded. The three split absorption peaks at 520, 549 and 612 nm, and a wide band centered at 1358 nm were observed. The absorption results indicated that the Co ions presented +2 valence in crystal and located within the distorted oxygen octahedrons. The concentration of Co²⁺ ion in crystal reduced along growing direction, and the effective distribution coefficient of Co²⁺ in LiNbO₃ crystal was more than 1. The emission spectra under 900-nm wavelength were studied. The band at 750 nm was observed and the peak was red-shifted as the increase of exciting wavelength.

Key words materials; LiNbO₃ optical crystal; Bridgman method; optical spectroscopy

1 引 言

Co²⁺具有很宽的荧光发射带,掺杂Co²⁺离子的MgAl₂O₄,LiGa₅O₈等晶体有可能成为可见-近红外波段可调谐激光材料^[1,2]。最近研究表明,由于

Co²⁺离子在1200~1600nm波段宽的吸收带,Co²⁺掺杂的YAG,YSGG^[3]晶体可应用于钕激光玻璃的被动调Q开关。铌酸锂晶体已经广泛地应用于光电子领域中。其中很多功能需要借助掺杂于铌酸锂晶体中的活性离子来实现。已成功地将Pr³⁺,

收稿日期:2004-11-18;收到修改稿日期:2004-12-15

基金项目:浙江省科技厅(011066),宁波市博士科学基金(02J20101-12)及中国科学院稀土物理与化学重点实验室资助项目。

作者简介:夏海平(1967—),男,宁波大学光电子功能材料重点实验室教授,博士,主要从事光电子功能材料的工艺制备技术与光学性质的研究。E-mail:hpxcm@nbu.edu.cn

Nd^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 等稀土离子与 Cr^{3+} 过渡金属离子掺杂到 LiNbO_3 (LN) 晶体中, 并对它们的光学性质进行了研究^[4~6]。

坩埚下降法是生长 LiNbO_3 及其掺杂晶体的又一合适工艺方法^[7,8]。过渡金属 Cr^{3+} 通过坩埚下降法技术被成功地掺杂到 LiNbO_3 晶体中, Cr^{3+} 取代 Nb 与 Li 格位, 形成 $\text{Cr}_{\text{Nb}}^{3+}$ 与 $\text{Cr}_{\text{Li}}^{3+}$ 发光中心^[9]。

本文应用坩埚下降法生长了初始 Co^{2+} 掺杂摩尔分数分别为 0.1% 与 0.3% 的 LiNbO_3 晶体。用 X 射线衍射 (XRD) 与差热曲线 (DTA) 表征了获得的晶体。

2 实 验

LiNbO_3 晶体原料是通过 Li_2CO_3 (质量分数 99.99%) 与 Nb_2O_5 (质量分数 99.99%) 粉末混合反应制得。原料的配比为同成分化学计量比 ($m(\text{Li})/m(\text{Nb}) = 48.6/51.4$)。混合料经充分搅拌后, 在 1250 °C 烧结 10 h。CoO (质量分数 99.99%) 作为掺杂剂。Co 离子在原料中的摩尔分数分别为 0.1% 与 0.3%。所有晶体的生长方向为 a 轴。首先把晶种放于圆桶形 Pt 坩埚的底部, 然后把晶体原料放于晶种上面, 用点焊机密封 Pt 坩埚的口。Co 离子掺杂铌酸锂晶体的生长工艺过程与铌酸锂及其他掺杂铌酸锂晶体类似。该生长的固液界面的温度梯度为 20~40 °C/cm, 晶体的生长速度为 1~3 mm/h。摩尔分数为 0.1% 与 0.3% 的铌酸锂晶体分别用 Co(0.1): 铌酸锂与 Co(0.3): 铌酸锂表示。上述晶体保持相同工艺条件。其详细的工艺生长过程见文献^[7~9]。

图 1 为长度 9 cm, 直径 2.5 cm 的毛坯晶体。晶体呈现灰紫色。沿着生长方向, 颜色逐步变浅。在晶体的顶部有 2~3 mm 的蓝色不透明析出物, 这些物质大概是 CoO 与偏离铌酸锂组份的氧化物组成。去掉这些不透明物质, 在 He-Ne 激光的照射下, 晶体无散射中心。把晶体沿垂直生长方向切割成厚度为 2 mm 的薄片, 然后经细磨并抛光成厚度相同的晶片, 用于光学测试。

室温吸收光谱由型号为 Perkin Elmer Lambda 950 光谱仪器测得。波长范围为 350~2500 nm。差热曲线由型号为 CRY-2 的热分析仪测得。用 XD-98 X 射线衍射仪 (Philips X 光管, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 靶, $\lambda = 0.15406$ nm) 测定晶体的 X 射线衍射图谱。荧光光谱与激发光谱由日立 F-4500 荧光光谱仪测得。

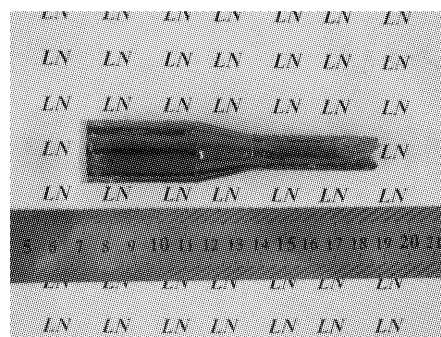


图 1 Co: 铌酸锂晶体照片

Fig. 1 Photo Co-doped LN crystal

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射与差热曲线分析

图 2 所示为生长初期下部与生长后期上部 Co(0.3): 铌酸锂晶体的粉末 X 射线衍射图。通过与 JCPDS 20-0631 标准卡片比较, 生长的晶体均为单一相。从图中可以发现, 晶体上部与下部的衍射强度有变化, 这是由于晶体中组份的不均匀所造成的。在生长后期的晶体中, 由于 Li_2O 组份的易挥发性, Li_2O 比生长初期少, 同时由于 Co 离子的分凝现象, 导致 Co 在晶体中分布不均匀。这些化学组份的不均匀性产生上部与下部晶体的 X 射线强度的差异。

图 3 为上部与下部晶体的差热曲线。从图可见随着温度的升高, 下部与上部 Co(0.3): 铌酸锂晶体分别在 1240 °C 与 1236 °C 吸收热量, 在 1355 °C 与 1350 °C 达到最大。铌酸锂晶体的熔点由其化学组份所决定。在此情况下, 主要由晶体中 Li/Nb 的摩尔分数以及掺杂物质 Co 的摩尔分数决定。掺杂量 Co 沿着生长方向逐渐减少 (见 3.2 节讨论), 因此导致晶体从下到上熔点逐步增加; 由于 Li_2O 组份的逐步挥发, 从下到上产生更多的 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 与 V_{Li}^{-} 缺陷, 导

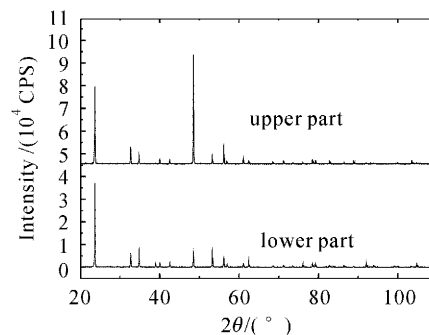


图 2 上部与下部晶体的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the upper and lower parts of crystals

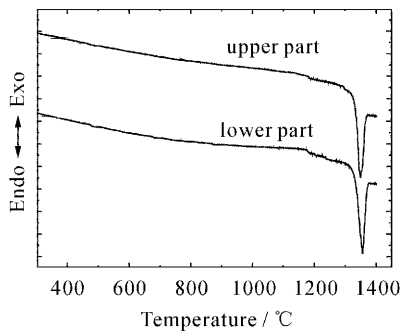


图3 Co: 铌酸锂晶体的上部与下部差热曲线
Fig. 3 DTA curves of the upper and lower parts of Co-doped LN crystal

致晶体的熔点从下到上逐步减少。从图3差热曲线可见,在此晶体中,其生长初期的下部晶体的熔点高于上部晶体。因此可以断定, Li/Nb 的变化对熔点的影响比 Co 掺杂摩尔分数的影响要大,它起主要作用。

3.2 吸收光谱与荧光光谱

图4为 Co(0.1): 铌酸锂与 Co(0.3): 铌酸锂的上部与下部晶体的室温吸收光谱。4条曲线的吸收特征非常相似。在紫外波段观测到 520 nm, 549 nm 与 612 nm 三个分裂的吸收峰。在红外波段观测到吸收中心为 1358 nm 的宽带。比较晶体的吸收强度,下部比上部强, Co(0.3): 铌酸锂比 Co(0.1): 铌酸锂强。因此可知 Co 离子沿生长方向浓度降低, Co 离子的有效分凝系数大于 1。

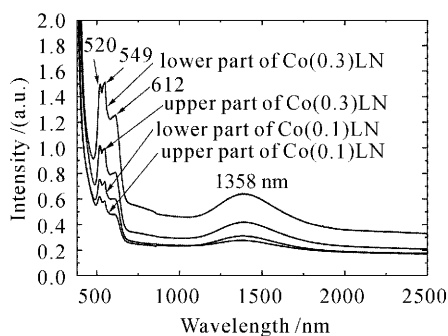


图4 Co: 铌酸锂上部与下部晶体的吸收光谱图
Fig. 4 Absorption spectra of the upper and lower parts of Co-doped LN crystals

铌酸锂是空间群为 $R3C-C_3^2$ 的三斜晶系。 Li^+ 与 Nb^{5+} 处于氧八面体位中。当正离子 Eu^{3+} , Cr^{3+} 等掺杂到铌酸锂晶体中时,它们取代 Li^+ 或 Nb^{5+} 的格位^[10]。由于晶体中可供取代的阳离子格位仅为八面体位,同时 Co 离子有 Co^{2+} 与 Co^{3+} 两种变态,

因此可能形成 Co^{2+} 与 Co^{3+} 的八面体格位。 Co^{2+} 与 Co^{3+} 离子同 Li^+ 与 Nb^{5+} 的离子大小与电荷不完全匹配,形成的八面体产生较大的畸变。

从晶体场理论可以预测 Co^{3+} 的八面体具有 $714(^1A_1 - ^1T_1)$ 与 $435 \text{ nm}(^1A_1 - ^1T_2)$ ^[11,12] 两吸收带。在吸收光谱中没有观测到类似的吸收,因此认为吸收光谱主要由 Co^{2+} 离子的八面体吸收所致。

Co^{2+} 八面体具有从基态 $^4T_1(F)$ 到 $^4T_2(F)$, $^4A_2(F)$ 与 $^4T_1(P)$ 的吸收。吸收中心为 1358 nm 的宽带与 $^4T_1(F) - ^4T_2(F)$ 的跃迁吸收很相似,因此认为这个吸收带是由于 Co^{2+} 离子的八面体中的 $^4T_1(F) - ^4T_2(F)$ 的跃迁所致。520 nm, 549 nm 与 612 nm 的吸收归属于取代 Li 与 Nb 格位的 Co^{2+} 八面体的 $^4T_1(F) - ^4A_2(F)$ 与 $^4T_1(F) - ^4T_1(P)$ 跃迁叠加所致。

吸收光谱与它的颜色呈对应关系。由于过渡元素的最外层为 5d 电子,不象稀土元素在 4f 层外还有屏蔽层,因此过渡元素受到环境与晶格场的作用很大。在 Co^{2+} 取代 Li^+ 或 Nb^{5+} 后,电荷与离子半径的不匹配性,导致畸变的八面体,产生吸收光谱的较大变化,因此在获得的晶体呈现灰紫色而不是平常的粉红色。

图5为 Co(0.1): 铌酸锂晶体样品上部与下部的激发光谱,检测波长为 750 nm。观测到 504 nm 波长的吸收,应该归属于 Co^{2+} 离子八面体的 $^4T_1(F) - ^4T_1(P)$ 能级跃迁。比较上部与下部的吸收强度,进一步推断出生长初期晶体中 Co^{2+} 离子的浓度比生长后期高。图6为上部与下部晶体在 500 nm 光激发下,荧光强度的比较。分别观测到 739 nm(下部)与 749 nm(上部)的荧光发射峰,这个荧光发射带应该归属于 $^4T_1(P) - ^4T_1(F)$ 能级的跃迁。由于 Co^{2+} 离子的最外层为 5d 电子,受到环境与基

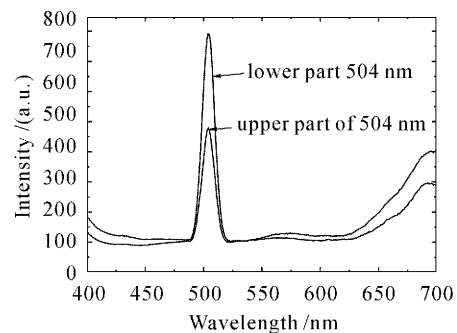


图5 上部与下部晶体的激发光谱,检测波长为 750 nm
Fig. 5 Comparison of the excitation spectra of Co:LN measured at 750 nm

质的影响很大,在受到光激发时,产生较强的声子与电子耦合作用,导致荧光发射带与吸收带产生一定的位移。从图 6 可见,下部的荧光发射比上部强。图 7 为上部与下部样品在不同光激发下的荧光发射谱,随着激发波长的红移,发射波长也发生红移。不难理解,样品在受到较低能量的光激发时,其发射光的能量也较低,导致红移。

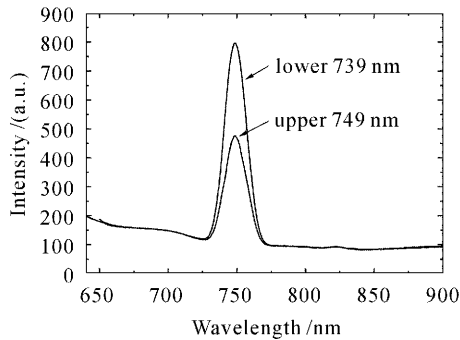


图 6 在 500 nm 光激发下上部与下部晶体的荧光光谱比较

Fig. 6 Comparison of the emission spectra of the upper and lower parts of crystal excited by 500 nm light

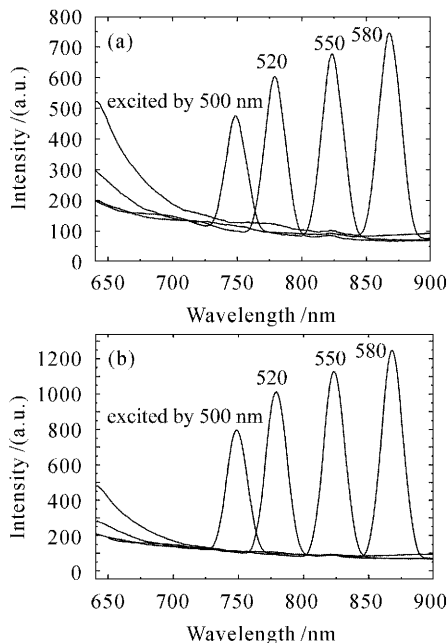


图 7 不同光激发下上部样品(a)和下部样品(b) (Co(O.3):铌酸锂)的荧光光谱

Fig. 7 Emission spectra of upper (a) and lower (b) parts of crystal (Co(O.3):LN) excited by different wavelength

4 结 论

应用坩埚下降法能生长 Co^{2+} 离子掺杂的 LiNbO_3 晶体。 Co^{2+} 沿着生长方向浓度降低。 Co^{2+} 在 LiNbO_3 晶体中的分凝系数大于 1。 Co^{2+} 离子掺杂于畸变的八面体格位中。500 nm 波长光的激发下,在 750 nm 发现有较强的荧光发射,并随着激发波长的增长,荧光发生红移。

参 考 文 献

- 1 J. F. Donegan, F. G. Anderson, F. J. Bergin *et al.*. Optical and magnetic -circular-dichroism-optimally-detected-magnetic-resonance study of the Co^{2+} ion in LiGa_5O_8 [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(2):563~573
- 2 N. V. Kuleshov, V. P. Mikhailov, V. G. Scherbitsky *et al.*. Absorption and luminescence of tetrahedral Co^{2+} ion in MgAl_2O_4 [J]. *J. Luminescence*, 1993, **55**(5,6):265~269
- 3 X. L. Duan, D. R. Yuan, X. F. Cheng *et al.*. Optical absorption of Co^{2+} -doped silica gel-derived glasses [J]. *Optical Materials*, 2003, **23**:327~330
- 4 Xu Xinguang, Xu Guibao, Hu Dawei *et al.*. Photorefractive holographic storage properties in Ce, Fe-doped LiNbO_3 crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7):947~953
徐心光,许贵宝,胡大伟等.掺Ce,Fe系列 LiNbO_3 晶体光折变效应光存储特性[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7):947~953
- 5 Ren Liyong, Liu Liren, Liu Dean. Effect of microcosmic optical parameters of doubly doped LiNbO_3 on diffraction efficiency [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7):941~946
任立勇,刘立人,刘德安.双掺杂 LiNbO_3 微观光学参量对衍射效率的影响[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7):941~946
- 6 Yang Xudong, Xu Xinguang, Shao Yaopeng *et al.*. Photovoltaic effect in doped photorefractive LiNbO_3 crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4):398~402
杨旭东,徐心光,邵耀鹏等.掺杂光折变 LiNbO_3 晶体光伏效应特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4):398~402
- 7 Haiping Xia, Hongwei Song, Xianlin Zeng *et al.*. Growth and fluorescence spectra of LiNbO_3 single crystals doped with Eu^{3+} by Bridgman method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **85**(2,3):280~285
- 8 Hongbing Chen, Haiping Xia, Jinhao Wang *et al.*. Growth of LiNbO_3 crystals by the Bridgman method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **256**(3,4):219~222
- 9 Haiping Xia, Hongwei Song, Jinhao Wang *et al.*. Cr^{3+} -doped LiNbO_3 crystals grown by the Bridgman method [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2005, **40**(3):199~203
- 10 N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima *et al.*. Defect structure model of MgO-doped LiNbO_3 [J]. *J. Solid State Chem.*, 1995, **118**(1):148~152
- 11 D. L. Wood, J. P. Remekika. Optical absorption of tetrahedral Co^{3+} and Co^{2+} in garnets [J]. *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**(9):3595~3602
- 12 R. Pappalardo, D. L. Wood, R. C. Linapes, Jr.. Optical absorption study of Co-doped oxide systems. II [J]. *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**(6):2041~2059