

固液同成分点组分 LiNbO_3 紫外吸收边研究

成元发 邝安祥

(湖北大学物理系, 武汉 430062)

提 要

本文报道了室温下, 固液同成分点熔体中生长的 LiNbO_3 紫外光学吸收边的测量结果; 并通过对晶体 $\alpha^{1/2} \sim h\nu$ 曲线的研究, 肯定了 4.0 eV 以下吸收边的间接跃迁性质; 讨论了三段直线的意义; 确定了禁带宽度 E_g 值为 3.38 eV .

关键词 紫外吸收边, 间接跃迁.

1 引 言

铌酸锂晶体电光特性在激光技术中被广泛地深入研究, 用作电光、声光和非线性光学材料^[1]. 但有关光学吸收边方面的报道, 至今所见甚少. Redfield^[2] 等人曾在各种温度下, 在 3.8 eV 以上光谱区域中测量了同成分组分 LiNbO_3 的光学吸收边. 本文报道、在室温下, 用提拉法在固液同成分点的熔体中生长的 LiNbO_3 紫外光学吸收边的测量结果, 这一结果至今尚未见有过报道. 并由实验测得的透射率曲线计算了吸收系数, 通过对 $\alpha^{1/2} \sim h\nu$ 曲线特征的研究, 肯定了 4.0 eV 以下光学吸收边的间接跃迁性质, 并讨论了 $\alpha^{1/2} \sim h\nu$ 曲线中三段直线的意义, 确定了禁宽度 E_g 的大小.

2 光学吸收边位置的测量

在室温下, 用 Perkin-Elmer Lambda 17 UV/VIS 分光光度计测量了样品的透射光谱.

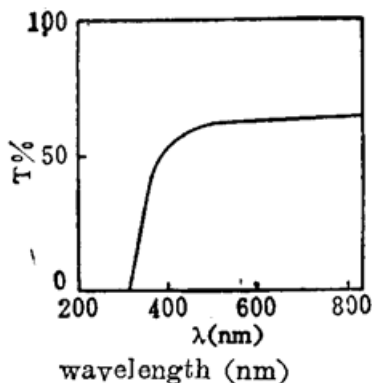


Fig. 1 The transmission spectra of LiNbO_3 crystal of the solid-liquid congruent point composition at room temperature

仪器由单色仪主机, 微机控制系统, 打印输出系统组成. 实验用的样品材料是由山东大学晶体研究所用提拉法在固液同成分点 ($48.6 \text{ mol \% Li}_2\text{O}$)^[1] 的熔体中生长的, 光学质量良好, 采用垂直于 c 轴方向切片, 厚度为 1 mm , 并经表面抛光至透明的光学薄片后, 在仪器中进行实验测量. 实验测得的透射率曲线如图 1 所示, 图中明显地看出, 波长向短波方向移动时, 吸收迅速增加, 样品透射率曲线的陡直部分与波长轴的交点定为短波吸收边的位置, 本文实验测定的 LiNbO_3 短波吸收边的位置为 316.0 nm , 处在紫外光区. 实验还用长春光机所研制的 GDS-502 型精密单色仪, 由

IBM-PC 机控制操作, 测得的 LiNbO₃ 短波吸收边位置与上述结果完全一致.

3 吸收系数的计算

样品材料吸收系数的计算, 对于研究晶体光学吸收边的性质是至关重要的. 按照 Mclean 提供的有关计算公式^[3]

$$t = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) / [1 - R^2 \exp(-2\alpha d)], \quad (1)$$

式中 t 为样品的透射率, d 为样品材料的厚度, α 为样品的吸收系数, R 为反射率. 运用叠代方法对(1)式进行近似处理

$$\begin{aligned} \exp(-\alpha d) &= [t / (1 - R)^2] [1 - R^2 e^{-2\alpha d}] = [t / (1 - R)^2] [1 - R^2 (e^{-\alpha d})^2] \\ &= [t / (1 - R)^2] (1 - R^2 \{ [t / (1 - R)^2] [1 - R^2 (e^{-\alpha d})^2] \}^2) \\ &\approx [t / (1 - R)^2] \{ 1 - [R^2 t^2 / (1 - R)^2] \}, \\ \therefore \alpha &= -\frac{\ln t}{d} - \frac{1}{d} \left\{ \ln \left[1 - \frac{R^2 t^2}{(1 - R)^4} \right] - \ln(1 - R)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式较 Didomenico 的表达式^[4]略有修正.

实验测量中, 在长波 $\lambda = 834.4 \text{ nm}$ 处, t 变平所趋近的 t_0 值对应于 $\alpha = 0$, 由(2)式得到

$$R = \{ 1 - [1 - (1 + t_0^2)(1 - t_0)]^{1/2} \} / (1 + t_0^2). \quad (3)$$

(3)式较 Mclean^[3]的公式有所修正.

我们运用(2)、(3)式计算了 LiNbO₃ 晶体的吸收系数, 并作出了 $\alpha-h\nu$ 曲线如图 2 所示. 为了判断 LiNbO₃ 光学吸收边的性质, 我们又作出了 $\alpha^{1/2}-h\nu$ 曲线, 如图 3 所示.

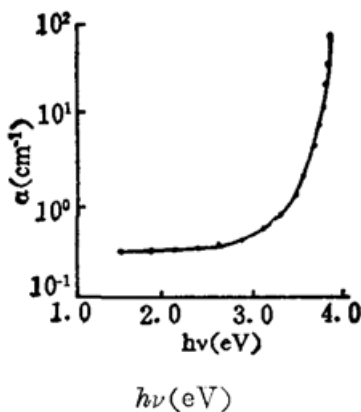


Fig 2 The absorption coefficient $\alpha(\text{cm}^{-1})$ as a function of photon energy $h\nu$

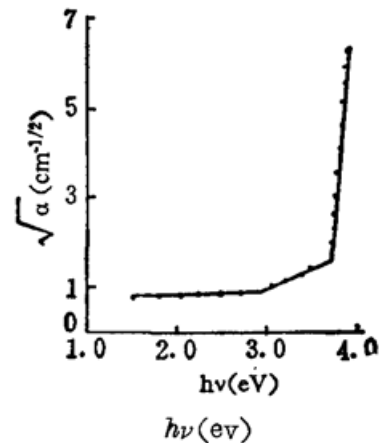


Fig 3 The square root of the absorption coefficient $\alpha^{1/2}(\text{cm}^{-1/2})$ as a function of photon energy $h\nu$

4 分析与结论

4.1 决定紫外光学吸收边位置的原因

Didomenico^[5]等人指出, 由包含过渡金属离子的氧八面体组成的 ABO₃ 型铁电晶体, 氧的 2P 能级形成满价带, 最低的空导带由过渡金属离子(LiNbO₃ 中指 Nb)的 d 轨道形成. 八面体(BO₆)结构支配着较低的导带和较高的价带. 因而, LiNbO₃ 中, 氧八面体结构(NbO₆)

中的 Nb 离子 d 轨道与氧离子 $2p$ 轨道相互作用的强弱, 即 Nb-O 键合的强弱将直接影响价带与导带之间的能隙.

实验和理论都表明, 当组分偏离理想配比向富 Nb 方向增加时, 晶格常数 c 和 a 均近似线性增加. 表明了氧八面体结构(NbO_6)将随组分的变化而发生一定的畸变.

众所周知, 在 LiNbO_3 晶体的能带结构中, 价带顶在 Γ 点, 导带底在 X 点. 可以设想, 非同成分点组分与同成分点组分的 LiNbO_3 晶体相比, 氧八面体的畸变程度大一些, Nb-O 键合弱一些, 对能带结构的影响, 使得在 X 点的导带底下移(假定在 Γ 点的价带顶不动), 结果, 非同成分点 LiNbO_3 的间接能隙小于同成分点的 LiNbO_3 的间接能隙, 这一分析与实验结果相符. 说明价带与导带间的能隙受 Nb-O 键合强弱的支配. 因此, 作者认为在固液同成分点的熔体中生长的 LiNbO_3 晶格常数使(NbO_6)八面体畸变程度最小, 因而(NbO_6)结构最稳固, 即 Nb-O 键合最强, 能量最稳定, 正是这一直接物理原因决定了固液同成分点熔体中生长的 LiNbO_3 光学吸收边处在紫外光区的确切位置. 这与 Redfield^[2] 等人所指出的, 按同成分组分生长的晶体处在最低自由能生长状态的观点相一致.

4.2 光学吸收边的间接跃迁性质

晶体在紫外-可见光吸收区, 电子由价带到导带的光学跃迁包括直接跃迁和间接跃迁.

4.2.1 直接跃迁

如果晶体中, 波矢为 \hbar 的电子吸收光子后, 跃迁到波矢为 \hbar' 的状态, 满足如下的准动量守恒关系

$$\hbar k' - \hbar k = (h/\lambda),$$

式中 h/λ 为光子动量, 因光子动量远小于电子动量, 故可忽略. 于是得到

$$k' = k$$

这种电子由于吸收光子而产生的跃迁称为直接跃迁.

直接跃迁是电子从价带到导带, 仅由光子的作用引起的垂直跃迁过程, 其吸收系数 α 正比于 $(h\nu - E_0)^{1/2}$, E_0 为直接能隙, 吸收系数约为 10^3 cm^{-1} 以上的数量级^[3].

4.2.2 间接跃迁

当晶体材料的导带最低能量状态的 \hbar 值和价带最高能量状态的 \hbar 值不相同, 即若价带顶位于 \hbar 空间原点, 而导带的最低点则不在 \hbar 空间的原点, 此时, 电子是靠声子的帮助实现跃迁的, 这种跃迁称为间接跃迁. 间接跃迁中满足的动量守恒关系为

$$\hbar k' - \hbar k \pm \hbar q = h/\lambda, \quad (6)$$

式中 $\hbar k$ 、 $\hbar k'$ 分别为电子初、末态的动量. $\hbar q$ 为声子的动量, 忽略光子动量得到

$$k' - k = \mp q, \quad (7)$$

式中 q 为声子的波矢, \mp 号表示电子间接跃迁时发射或吸收一个声子.

设声子具有能量 E_p , 间接跃迁时能量守恒关系为^[6]

$$E_f - E_i \pm E_p = h\nu, \quad (8)$$

式中 ν 为入射光子的频率. 在间接跃迁中, 当 $h\nu > E_g - E_p$ 时, 伴随着吸收声子的跃迁, 吸收系数 α 正比于 $(h\nu - E_g + E_p)^2$; 当 $h\nu > E_g + E_p$ 时, 伴随着发射声子的跃迁, 吸收系数 α 正比于 $(h\nu - E_g - E_p)^2$, 它小于 10^3 cm^{-1} 的数量级^[6,7].

综上所述, 结合本文实验测量得到的吸收系数 α 均在 10^3 cm^{-1} 以下, 这符合间接跃迁吸

收系数的数量级。在 $\alpha^{1/2}-h\nu$ 曲线中, 在 4.0 eV 以下, 它明显地分为三段直线, 如图 3 所示, 分别具有很好的线性关系。这些足以肯定、固液同成分点组分的 LiNbO₃ 晶体中电子吸收光子而从价带到导带的跃迁是属于间接光学跃迁的性质。而在 4.0 eV 以上, Redfield^[2] 等人测量的室温下(300K)的吸收边, 从吸收系数的数量级及对应的光子能量来看, 应当属于直接光学跃迁的性质。

4.3 $\alpha^{1/2}-h\nu$ 曲线中三段直线的意义

对于高纯度的晶体, 在间接跃迁的情况下, 其 $\alpha^{1/2}-h\nu$ 曲线分为两根直线, 一根对应于声子的吸收, 光子的能量范围为 $h\nu > E_g - E_p$; 另一根对应声子的发射, 光子的能量范围为 $h\nu > E_g + E_p$; 这两根直线的起点对应的能量值之差等于 $2E_p$, 它们的平均值等于禁带宽度 E_g 的值。

本文实验测得的固液同成分点组分的 LiNbO₃ 晶体的 $\alpha^{1/2}-h\nu$ 曲线在 4.0 eV 以下为明显的三段直线, 这与 Mclean^[3] 所指出的, 与声子的吸收或发射相联系的吸收曲线的基本形状由三个部分构成的观点相一致。

在半导体和离子晶体中, 由于杂质和缺陷的存在, 在禁带中会出现杂质能级。考虑到理想配比组分的晶体与非理想组分的晶体都存在一定的杂质和缺陷。LiNbO₃ 晶体主要存在 Li 空位和氧空位^[2], 从而形成带负电的缺陷和带正电的缺陷^[6], 它一方面会形成缺陷场支配室温下吸收边的宽度, 另一方面, 杂质能级可能变宽而形成与导带底或价带顶相连的带尾。这样, 带尾之间的跃迁可能先于声子吸收的间接跃迁。因而 $\alpha^{1/2}-h\nu$ 曲线中的第一段对应于杂质和缺陷相关的跃迁, 并对应于透射曲线的弱吸收区即平缓区; 第二段对应于声子的吸收, 并对应于透射曲线的肩区; 第三段对应于声子的发射, 并对应于透射曲线的强吸收区即陡降区。

根据上述讨论, 可以得到固液同成分点组分的 LiNbO₃ 晶体中伴随间接跃迁的声子能量 E_p 和禁带宽度 E_g 分别为

$$E_p = (1/2)(E_3 - E_2) = (1/2)(3.75 - 3.0) \approx 0.38 \text{ eV},$$

$$E_g = (1/2)(E_3 + E_2) = (1/2)(3.0 + 3.75) \approx 3.38 \text{ eV}$$

这一结果与 Hordvik^[8] 等人报道的非同成分点组分的 LiNbO₃ 的禁带宽度约为 3 eV 相比大 0.38 eV。

衷心感谢山东大学晶体研究所陈焕鑫教授精心为我们制备了样品材料; 并对本工作给予了大力的支持。

参 考 文 献

- [1] 许煜寰等编. 铁电与压电材料, 北京: 科学出版社, 1978: 241, 260
- [2] D. Redfield, W. J. Burke, Optical absorption edge of LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1974, **45** (10): 4 566~4571
- [3] T. P. Mclean, 刘弘度, 钱士雄译. 半导体的吸收边光谱, 物理译丛(固体物理, 光学及其它), 1965, **9**: 31~34
- [4] M. Didomenico, Jr., S. H. Wemple, Optical properties of perovskite oxides in Their paraelectric and Ferroelectric phases. *Phys. Rev.* 1968, **166** (2): 568
- [5] M. Didomenico, Jr. and S. H. Wemple, Oxygen-octahedra Ferroelectrics. I. Theory of Electro-optical and Nonlinear optical Effects, *J. Appl. Phys.* 1969, **40** (2): 720~724
- [6] 方俊鑫, 陆栋主编. 固体物理学(下册), 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 103~114
- [7] G. Busch, H. Schade 著, 郭威孚, 史敬孚译. 固体物理学讲义, 北京: 高等教育出版社, 1987: 256~257
- [8] A. Hordvik, H. Schlossberg, Luminescence from LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1972, **20** (5): 198

Study of the ultraviolet absorption edge of LiNbO_3 crystal solid-liquid congruent point composition

CHENG YUANFA KUANG ANXIANG

(Department of Physics, Hubei University, Wuhan 430062)

(Received 10 February 1992; revised 30 March 1992)

Abstract

In this paper the measurement of the ultraviolet absorption edge of LiNbO_3 crystal grown from the solid-liquid congruently melt at room temperature is presented. It is affirmed that the absorption edge below 4.0 eV is attributable to indirect transition. The meaning of three straight-lines of the spectral curve are discussed by studying the $\alpha^{1/2}-h\nu$ curve of LiNbO_3 . The energy gap E_g is 3.38 eV.

Key words ultraviolet absorption edge, indirect transition,