

文章编号: 0253-2239(2005)08-1087-4

# ZnO 对 Eu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的性能及光谱性质影响\*

夏海平 王金浩 章践立 张约品

(宁波大学光电子功能材料研究所, 宁波 315211)

**摘要:** 应用坩埚下降法技术,以同成份化学摩尔分数 [ $x(\text{Li}_2\text{O})=48.6\%$ ,  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5)=51.4\%$ ] 为原料,生长出了以不同 Zn, Eu 双掺杂的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体。测定了晶体下部与上部的 X 射线衍射图(XRD)、激发光谱、荧光光谱以及声子边带谱。Zn 的掺杂量对 Eu<sup>3+</sup> 离子在晶体中的分布产生很大的影响。Zn 掺杂摩尔分数为 3% 时, Eu<sup>3+</sup> 离子在进入晶格时受到有效的压制。随着 Zn 掺杂摩尔分数提高,达到 6% 时,压制作用减弱。从 Zn<sup>2+</sup> 离子在 LiNbO<sub>3</sub> 中随浓度变化的分凝情况以及对 Eu<sup>3+</sup> 离子的排斥作用解释了 Eu<sup>3+</sup> 离子分布的原因。同时测定了 Zn 掺杂样品的声子边带谱。

**关键词:** 光学材料; 铈铌双掺铈酸锂晶体; 坩埚下降法; Eu<sup>3+</sup> 离子; 浓度分布; 光谱

中图分类号: TB381 文献标识码: A

## Effects of ZnO on the Character and Optical Properties of Eu:LiNbO<sub>3</sub> Crystal

Xia Haiping Wang Jinhao Zhang Jianli Zhang Yuepin

(Institute of Photoelectronic Materials, Ningbo University, Ningbo 315211)

**Abstract:** The growth of LiNbO<sub>3</sub> crystals co-doped with Zn<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> ions with different concentrations by Bridgman method was obtained by means of the feed materials with proper composition mole fraction [ $x(\text{Li}_2\text{O})=48.6\%$ ,  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5)=51.4\%$ ]. The X-ray diffraction (XRD), excitation, emission and phonon side band spectra of the upper and lower parts of crystals were measured. The doping content of ZnO takes great effects on the distributing concentration of Eu<sup>3+</sup> ion LiNbO<sub>3</sub> crystal. When 3% of ZnO in mole fraction is doped, the Eu<sup>3+</sup> ions are suppressed effectively to enter LiNbO<sub>3</sub> crystal lattice, but in 6% mole fraction, the effect becomes weaker. The reasons for the concentration changes of Eu<sup>3+</sup> ions can be interpreted by the suppressing effect of ZnO on the incorporation of Eu<sup>3+</sup> ions and the change of distribution coefficient of Zn<sup>2+</sup> as its incorporating content. In the meantime, the phonon sideband spectra of Zn-incorporated samples were recorded.

**Key words:** optical materials; Zn, Eu co-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal; Bridgman method; Eu<sup>3+</sup> ion; concentration distribution; spectrum

## 1 引 言

铈酸锂晶体(LiNbO<sub>3</sub>, LN)是一种在光电子领域中获得广泛应用的多功能材料<sup>[1,2]</sup>。由于它同时具有压电效应、电光效应和非线性光学效应,被大量地应用于制作滤波器、光波导、调制器、激光倍频器以及光存储器中。

通常在铈酸锂晶体中掺入一些功能离子,使其性能得到进一步的改善,如掺杂 Fe 的 LiNbO<sub>3</sub> 光存

储性能大幅度提高。掺杂晶体的主要性能取决于掺杂在铈酸锂中活性离子的功能。而稀土离子是一类主要的活性掺杂物质。

Eu<sup>3+</sup> 离子掺杂的铈酸锂晶体可能在激光以及光存储领域中得到应用<sup>[3,4]</sup>。利用稀土 Eu<sup>3+</sup> 离子对其周围环境变化的敏感性,可以将之用作研究物质结构的离子探针。近来研究表明,含 Eu<sup>3+</sup> 离子的固态物质在激光与光储存领域中会有潜在的重大应

\* 浙江省科技厅(011066)、宁波市博士科学基金(02J20101-12)和中国科学院稀土物理与化学重点实验室资助课题。

作者简介: 夏海平(1967~),男,浙江舟山人,宁波大学教授,博士,主要从事人工晶体、发光玻璃与溶胶-凝胶的制备技术及其光学性质方面的研究。E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

收稿日期: 2004-09-14; 收到修改稿日期: 2004-11-22

用<sup>[5~7]</sup>。但是由于铈酸锂晶体中的本征缺陷,晶体的抗激光损伤阈值低,限制了其在光电子器件设计中的应用。掺入一定数量的 Mg, Zn, Sc, In 等能有效地提高该晶体的抗激光损伤性能<sup>[8,9]</sup>。掺杂  $Zn^{2+}$  离子的  $Eu^{3+}$ :LiNbO<sub>3</sub> 晶体具有抗光致散射能力强、响应速度快等特点,是优良的光折变晶体材料<sup>[4]</sup>。

尽管目前稀土离子掺杂的铈酸锂晶体多用提拉法技术进行生长,但是提拉法生长技术存在固有的缺陷,如大尺寸晶体的开裂与组份的分凝等问题。研究表明坩埚下降法是生长掺杂晶体的又一合适方法<sup>[10,11]</sup>。用坩埚下降法技术已成功地生长出了掺杂  $Eu^{3+}$  离子的 LN(Eu:LN) 晶体,并对其吸收光谱、激发光谱与发射光谱特性作了研究<sup>[12]</sup>。

## 2 实 验

由  $Li_2CO_3$  和  $Nb_2O_5$  作为合成原料(购置于江西九江有色金属冶炼厂),原料的纯度均为 99.99%。初始原料的配方为同成分化学计量比[摩尔分数为  $x(Li_2CO_3) = 48.6\%$ ,  $x(Nb_2O_5) = 51.4\%$ ]。混合均匀后在 1280 °C 高温烧结 48 h。ZnO 与  $Eu_2O_3$  的摩尔分数均为 99.99%。多晶粉末铈酸锂与  $Eu_2O_3$  经玛瑙球磨机充分混合均匀,直接装于白金坩埚中。用电焊方法,密封白金坩埚。晶体生长方向为  $a$  轴。用于晶体生长的固液界面温度梯度为约 30 °C,生长速度约为 1 mm/h。详细的生长过程见文献<sup>[10~12]</sup>。用坩埚下降法成功地生长出了  $Eu^{3+}$  掺杂摩尔分数为 0.15%, Zn、Eu 双掺杂初始摩尔分数分别为 3%、0.15%, 以及 6%、0.15% 的铈酸锂晶体,它们分别表示为  $Eu(0.15)LN$ 、 $Zn(3)Eu(0.15)LN$  与  $Zn(6)Eu(0.15)LN$ (括号中 0.15 表示 0.15%, 余同)。得到的晶体在其上部与下部切成一系列 Z 切薄片,细磨抛光后,得到厚度约为 1.50 mm 的晶片。不同晶体的上部与下部尽可能保持相同位置高度。

激发光谱由日立 F-4500 光谱仪检测  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 - ^7F_2$  跃迁在 614 nm 的发射测得。声子边带谱以  $Eu^{3+} ^7F_0 - ^5D_2$  跃迁为零声子线激发,波长范围 430~465 nm。荧光光谱以 394 nm 波长作为激发光源。晶体的 X 射线衍射图谱由 XD-98(Philips X 光管,  $CuK_{\alpha 1}$  靶,波长为 0.15406 nm,步宽为 0.02 度)测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体的表征

用坩埚下降法生长得到的  $Zn(3)Eu(0.15)LN$

酸锂晶体的实物照片如图 1 所示。直径为 25 mm,长度 70 mm。晶体透明呈现玫瑰红色。用 He-Ne 激光器检测无散射芯。

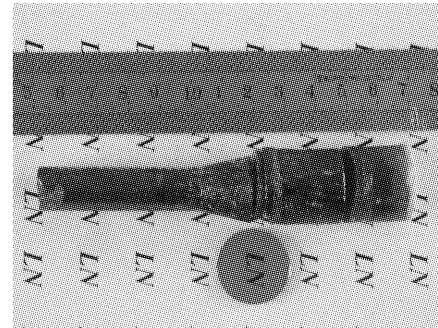


图 1  $Zn(3)Eu(0.15)$  铈酸锂晶体照片

Fig. 1 Photo of  $Zn(3)Eu(0.15)LN$  crystal

图 2 为晶体的粉末 X 射线衍射谱图,其中纵坐标单位为脉冲数/秒(CPS)。通过与 20-0631JCPDS 标准卡片比较,确定  $Eu(0.15):LN$ 、 $Zn(3):Eu(0.15):LN$  与  $Zn(6):Eu(0.15):LN$  为单一相。从图 2 中可以看出,三种晶体的衍射峰绝对强度有明显变化,这是由于晶体中化学组份的不同所造成的。

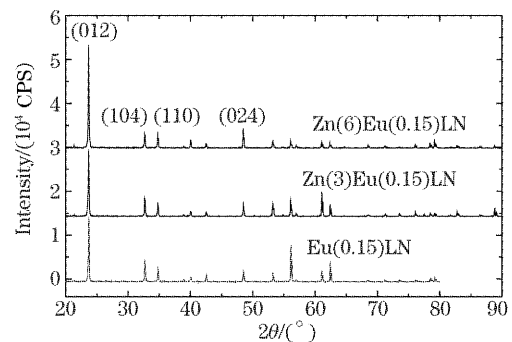


图 2 晶体上部的 X 射线衍射图

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

### 3.2 ZnO 掺杂对光谱的影响

#### 3.1.1 声子边带谱及电声子耦合强度

图 3 为三种晶体的声子边带谱,取自  $^5D_0$  发射

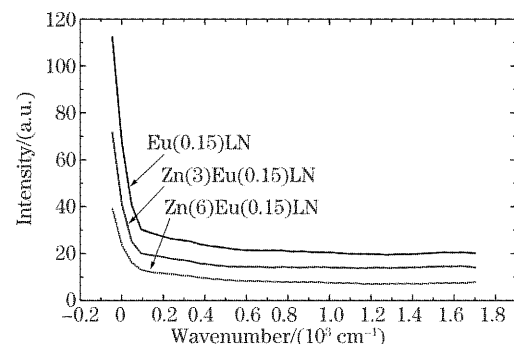


图 3 上部晶体的声子边带谱

Fig. 3 Phonon sideband spectra for upper parts of crystals

的激发谱。在图中未观察到明显的振动吸收峰。样品的声子边带强度按照各自的 ${}^7F_0 - {}^5D_2$  零声子线强度归一化,并且近似代表电-声子耦合的绝对强度<sup>[14]</sup>。在考虑背底变弱的影响因素下,从图可以得出,随着 Zn 掺杂摩尔分数的增加,声子边带强度变弱,说明电-声子耦合减弱。

### 3.1.2 激发光谱与荧光光谱

图 4(a)与图 4(b)分别以 394 nm 为激发光的下部与上部晶体的荧光光谱比较图。可观测到 ${}^5D_0 - {}^7F_0$  (589 nm)、 ${}^5D_0 - {}^7F_1$  (597 nm)、 ${}^5D_0 - {}^7F_2$  (619 nm, 625 nm)、 ${}^5D_0 - {}^7F_3$  (654 nm)、 ${}^5D_0 - {}^7F_4$

(691 nm, 702.3 nm) 的发光带。在所有 ${}^5D_0 - {}^7F_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) 发射光谱带中,其中 ${}^5D_0 - {}^7F_2$  能级跃迁的 624.8 nm 发光带最强。图 4(a)与图 4(b)中均观测到可分辨的 ${}^5D_0 - {}^7F_2$  与 ${}^5D_0 - {}^7F_4$  的二能级分裂。Arizmendi 等研究表明 Eu<sup>3+</sup> 在铌酸锂中取代了 Li<sup>+</sup> 与 Nb<sup>5+</sup> 两种格位<sup>[4]</sup>。尽管不同的晶格场环境对 Eu<sup>3+</sup> 的发射光谱产生一定的影响,也能产生稀土离子的能级分裂等现象,作者认为图 4(a)与图 4(b)的发射光谱可能是由分别取代 Li<sup>+</sup> 与 Nb<sup>5+</sup> 格位的 Eu<sup>3+</sup> 离子的不同发光带的叠加。

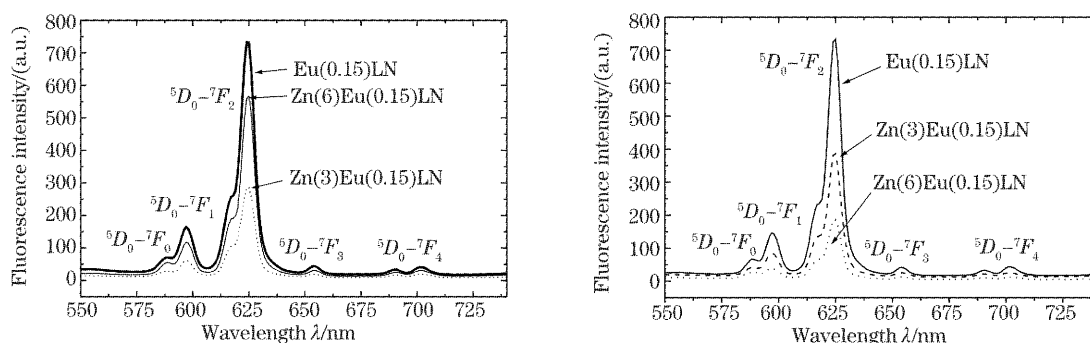


图 4 荧光强度比较图。(a)下部晶体,(b)上部晶体

Fig. 4 Comparison of the fluorescence intensity of the lower parts of crystals (a), and the upper parts of crystals (b)

图 5(a)与图 5(b)分别为下部与上部晶体的激发光谱比较图。可观测到 365 nm ( ${}^7F_0 - {}^5D_4$ )、381 nm ( ${}^7F_0 - {}^5G_3$ )、399 nm ( ${}^7F_0 - {}^5L_6$ )、418 nm ( ${}^7F_0 - {}^5D_3$ )、469 nm ( ${}^7F_0 - {}^5D_2$ ) 与 541 nm ( ${}^7F_0 - {}^5D_1$ ) 的发光带。它们是由 Eu<sup>3+</sup> 离子中  $f-f$  能级的电子跃起所致。

### 3.1.3 ZnO 掺杂对 Eu<sup>3+</sup> 离子浓度分布的影响

比较图 4(a)中生长初期下部 Eu(0.15)LN、Zn(3)Eu(0.15)LN 与 Zn(6)Eu(0.15)LN 晶体的发射光谱强度,发现当 ZnO 掺入时,Eu<sup>3+</sup> 离子的荧光强度明显降低,掺杂 3% 摩尔分数 ZnO 时,Eu<sup>3+</sup> 离子的发光强度降低尤为显著。从图 4 的发射光谱

与图 5 的激发光谱中可以看出,Eu<sup>3+</sup> 离子在三种基质中保持了相类似的光谱特征,可见 Eu<sup>3+</sup> 离子在铌酸锂中具有类似的晶体环境,因此发光强度主要取决于 Eu<sup>3+</sup> 离子的浓度大小。得出在生长初期晶体中 Eu<sup>3+</sup> 离子浓度的大小依次为 Eu(0.15)LN、Zn(6)Eu(0.15)LN 与 Zn(3)Eu(0.15)LN。比较图 4(b)的荧光光谱,在生长后期的晶体中,Zn(3)Eu(0.15)LN 晶体中 Eu<sup>3+</sup> 离子的含量比 Zn(6)Eu(0.15)LN 高。在三种晶体中,Eu<sup>3+</sup> 离子的浓度大小变成依次为 Eu(0.15)LN、Zn(3)Eu(0.15)LN 与 Zn(6)Eu(0.15)LN。这些浓度变化情况从它们的激发光谱图 5(a),图 5(b)可以得到同样的结论,与

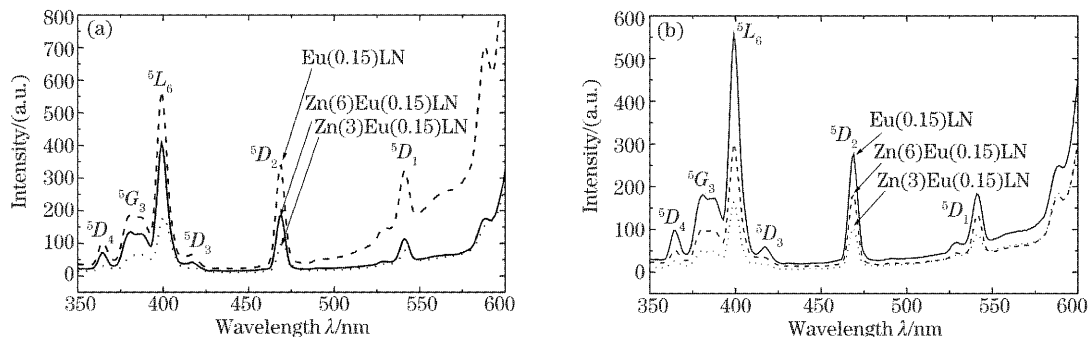


图 5 激发光谱比较图。(a)下部晶体,(b)上部晶体

Fig. 5 Comparison of the excitation spectra of the lower parts of crystals (a), and the upper parts of crystals (b)

荧光光谱变化相一致。

在铌酸锂晶体中,由于缺少组份 Li,存在着反位缺陷  $Nb_{Li}^{4+}$ 。当  $Zn^{2+}$  离子掺入时, $Zn^{2+}$  尽可能地占据  $Nb_{Li}^{4+}$  与 Li 格位,因此  $Eu^{3+}$  离子占据到上述格位中的概率下降,压制了  $Eu^{3+}$  在晶格位中的掺入,导致  $Eu^{3+}$  分凝系数的下降以及沿生长方向  $Eu^{3+}$  离子浓度分布增大。而  $Zn^{2+}$  离子在铌酸锂晶体中的分凝系数随着 ZnO 含量的变化而变化,在 ZnO 掺杂摩尔分数为 3% 时, $Zn^{2+}$  离子在铌酸锂晶体中的分凝系数大于 1<sup>[13]</sup>,当 ZnO 掺杂摩尔分数增加到 6% 时, $Zn^{2+}$  的分凝系数接近 1<sup>[13]</sup>。因此,在 ZnO 掺杂量为 3% 摩尔分数时与 6% 摩尔分数相比,产生了对  $Eu^{3+}$  离子更加明显的排斥作用,导致铌酸锂晶体中  $Eu^{3+}$  离子浓度的较大变化。在生长前期的晶体中,产生  $Eu^{3+}$  离子浓度大小依次为 Eu(0.15)LN、Zn(6)Eu(0.15)LN 与 Zn(3)Eu(0.15)LN 的情况。在 Zn(3)Eu(0.15)LN 熔体中由于  $Zn^{2+}$  离子对  $Eu^{3+}$  离子的严重挤压作用,到生长后期时,Zn(3)Eu(0.15)LN 熔体中剩余的  $Eu^{3+}$  离子浓度比 Zn(6)Eu(0.15)LN 大得多,尽管  $Zn^{2+}$  离子在 Zn(3)Eu(0.15)LN 中对  $Eu^{3+}$  离子的排斥作用比在 Zn(6)Eu(0.15)LN 大, $Eu^{3+}$  离子在 Zn(3)Eu(0.15)LN 晶体中的掺入浓度比在 Zn(6)Eu(0.15)LN 大。生长后期产生  $Eu^{3+}$  离子浓度大小依次为 Eu(0.15)LN、Zn(3)Eu(0.15)LN 与 Zn(6)Eu(0.15)LN 的情况。

## 4 结 论

坩埚下降法是一种生长 Zn, Eu 双掺杂铌酸锂的合适工艺方法。激发光谱与发射光谱能有效地探测  $Eu^{3+}$  离子晶体的浓度分布情况。由于  $Zn^{2+}$  离子对  $Eu^{3+}$  离子的挤压作用以及  $Zn^{2+}$  离子在  $LiNbO_3$  晶体中随浓度增大其分凝系数减小的规律, $Zn^{2+}$  离子掺杂摩尔分数在 3% 时比 6% 时产生更加明显的排斥作用。随着 ZnO 掺杂量的增加,电-声子耦合作用减弱。

## 参 考 文 献

1 Dong Qianmin, Liu Liren, Liu Dean *et al.*. Optical dopant

- composition ratio during nonvolatile holographic recording in  $LiNbO_3:Cu:Ce$  crystals[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(2): 248~252 (in Chinese)
- 董前民,刘立人,刘德安等.  $LiNbO_3:Cu:Ce$  非挥发全息记录掺杂组份比的优化[J]. 中国激光, 2005, **32**(2): 248~252
- 2 Qian Chen, ZHu Ninghu, Edwin Yue Bun Pun *et al.*. Analysis of ridge-type  $LiNbO_3$  optical waveguide modulations with the extended point-matching method[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(3): 318~323 (in Chinese)
- 钱 辰,祝宁华,潘裕斌等. 脊形结构  $LiNbO_3$  光波导调制器的扩展点匹配法分析[J]. 中国激光, 2004, **31**(3): 318~323
- 3 L. Arizmendi, J. M. Cabrera. Optical absorption, emission spectra of  $Eu^{3+}$  in  $LiNbO_3$  [J]. *Phys. Rev. B*, 1985, **31**(11): 7138~7145
- 4 Sun Shangwen, Zhao Yequan, Xu Huaifang. Study on the photorefractive effect of  $Zn:Eu:LiNbO_3$  crystal[J]. *J. Synthetic Crystals*, 1996, **25**(3): 249~252 (in Chinese)
- 孙尚文,赵业权,徐怀方.  $Zn:Eu:LiNbO_3$  晶体光折变效应的研究[J]. 人工晶体学报, 1996, **25**(3): 249~252
- 5 Xia Haiping, Song Hongwei, Zhang Jianli *et al.*. Preparation of  $Na_2O-K_2O-SiO_2-Al_2O_3$  glass containing  $Eu^{3+}$  ions and its temperature-dependence of fluorescence spectra and structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(12): 1488~1493 (in Chinese)
- 夏海平,宋宏伟,章践立等. 含  $Eu^{3+}$  离子的  $Na_2O-K_2O-SiO_2-Al_2O_3$  系统玻璃的制备及变温发射光谱与结构特征[J]. 光学学报, 2002, **22**(12): 1488~1493
- 6 Haiping Xia, Hongwei Song, Qihua Nie *et al.*. Preparation and optical spectroscopy of phosphate glasses containing divalent europium ions[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(5): 296~298
- 7 Masayuki Nogami, Yoshihiro Abe. High temperature persistent spectral hole burning of  $Eu^{3+}$  doped  $SiO_2$  glass prepared by the sol-gel process[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(24): 1~3
- 8 Yongfa Kong, Jinke Wen, Huaifu Wang. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefraction- $LiNbO_3:In$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(3): 280~281
- 9 Sun Shangwen, Li Minghua, Pang Zhangmin *et al.*. Four wave mixing of  $Zn:Fe:LiNbO_3$  crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(3): 271~274 (in Chinese)
- 孙尚文,李铭华,庞振民等.  $Zn:Fe:LiNbO_3$  晶体四波混频效应的研究[J]. 光学学报, 1997, **17**(3): 271~274
- 10 Haiping Xia, Xianlin Zeng, Jinhao Wang *et al.*. Growth of Fe-doped  $LiNbO_3$  single crystal by Bridgman method[J]. *Materials Lett.*, 2004, **56**: 2476~2480
- 11 Haiping Xia, Xianlin Zeng, Jinhao Wang *et al.*. Optical absorption spectra of  $LiNbO_3$ ,  $Fe:LiNbO_3$ , and  $Zn:Fe:LiNbO_3$  single crystals grown by Bridgman method [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2004, **39**(4): 337~342
- 12 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**: 280~285
- 13 U. Schlarb, M. Wohlecke, B. Gather *et al.*. Refractive indices of Zn-doped lithium niobate[J]. *Optical Materials*, 1995, **4**: 791~795
- 14 S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao *et al.*. Phonon sideband of  $Eu^{3+}$  in sodium borate glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **122**(1): 59~65