

文章编号: 0253-2239(2008)01-0138-05

Ni²⁺ 掺杂近化学计量比铌酸锂晶体的生长 及光谱特性

张嗣春 夏海平 王金浩 张约品

(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要 以 K₂O 为助熔剂, 在较大的固液界面温度梯度条件下, 应用坩埚下降法技术生长了初始 Ni²⁺ 掺杂摩尔分数为 0.5% 的近化学计量比铌酸锂晶体。测定了晶体的吸收光谱, 观测到由 Ni²⁺ 离子在八面体中 ³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(P)、³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(F)、³A_{2g}(F) → ³T_{2g}(F) 能级的正常自旋允许跃迁所产生的 381 nm, 733 nm, 1280 nm 吸收峰和 ³A_{2g}(F) → ¹T_{2g}(D) 和 ³A_{2g}(F) → ¹E(D) 能级的自旋禁戒跃迁产生的 430 nm 与 840 nm 吸收峰。从晶体紫外吸收边的位置初步估算其摩尔分数比 $x(\text{Li}^+)/x(\text{Nb}^{5+})$ 为 0.981。根据晶体分裂场理论和吸收光谱, 计算了 Ni²⁺ 在该铌酸锂晶体中的晶格场分裂参量 $D_q = 781 \text{ cm}^{-1}$ 、Racah 参量 $B = 1096 \text{ cm}^{-1}$ 与 $C = 4353 \text{ cm}^{-1}$ 。研究了在不同激发波长下晶体在可见光波段的荧光特征, 观察到 500~630 nm 的绿色与 800~850 nm 的红色荧光发射带, 它们归结为 ¹T_{2g}(D) → ³A_{2g}(F) 与 ¹T_{2g}(D) → ³T_{2g}(F) 的能级跃迁所致。

关键词 光学材料; 镍掺杂近化学计量比铌酸锂晶体; 助熔剂坩埚下降法; Ni²⁺ 离子; 光谱

中图分类号 TB381 **文献标识码** A

Growth and Optical Properties of Near-Stoichiometric Ni²⁺-Doped Lithium Niobate Crystal

Zhang Sichun Xia Haiping Wang Jinhao Zhang Yuepin

(Key Laboratory of Photo-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract The near-stoichiometric LiNbO₃ (SLN) single crystals doped Ni²⁺ in 0.5% molar fraction in the raw compositions were grown by the Bridgman method under the conditions of taking K₂O as flux and at a big temperature gradient for solid-liquid interface. The absorption spectrum of Ni²⁺ doped crystal was measured. The 381 nm, 733 nm and 1280 nm, which are ascribed to spin allowed ³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(P), ³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(F), ³A_{2g}(F) → ³T_{2g}(F) transitions of Ni²⁺ ions in octahedral co-ordination, and 430 nm and 840 nm, which are attributed to spin forbidden ³A_{2g}(F) → ¹T_{2g}(D) and ³A_{2g}(F) → ¹E(D) transitions, were observed. The molar fraction ratio of $x(\text{Li}^+)/x(\text{Nb}^{5+})$ was estimated from the absorption edge of the crystal to be 0.981. The crystal field strength of Ni²⁺ doped in SLN crystal, $D_q = 781 \text{ cm}^{-1}$, the Racah parameter $B = 1096 \text{ cm}^{-1}$ and $C = 4353 \text{ cm}^{-1}$ were calculated from the absorption spectrum and crystal splitting theory. The emission spectra of crystal in the visible region were investigated under various light excitation, and the emission bands at 500~630 nm, 800~850 nm were observed and ascribed to the *d-d* transition ¹T_{2g}(D) → ³A_{2g}(F), ¹T_{2g}(D) → ³T_{2g}(F) of Ni²⁺ in octahedral sites, respectively.

Key words optical materials; Ni²⁺-doped near-stoichiometric LiNbO₃ single crystal; flux Bridgman method; Ni²⁺ ion; spectrum

收稿日期: 2007-04-24; 收到修改稿日期: 2007-07-11

基金项目: 浙江省科技厅(2007C21121)、宁波市科技局(2005B100026)和浙江省教育厅(20061660)资助课题。

作者简介: 张嗣春(1981-), 男, 安徽人, 硕士研究生, 主要从事坩埚下降法晶体生长及光学性能等方面的研究。

E-mail: zsc2270111@yahoo.com.cn

导师简介: 夏海平(1967-), 男, 浙江舟山人, 教授, 主要从事发光玻璃、功能晶体以及功能陶瓷的制备技术与性能等方面的研究。E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn

1 引言

随着对不同光源与各种固体激光器需求的不断增加,人们大量地研制过渡金属离子和稀土离子掺杂的激光晶体与其光谱性质,以探索其在激光器件中可能的应用^[1~4]。掺杂晶体发射光的波长和强度主要取决于中心掺杂离子的种类与基质晶体。 Ni^{2+} 离子是一种重要的发光离子,在八面体晶格场中可以得到蓝光、红光和近红外的发射宽带。近来研究表明:把 Ni^{2+} 掺杂到 BeAl_2O_4 、 MgGa_2O_4 、 MgAl_2O_4 和 KZnF_3 等基质中可以得到波段在 530 nm 附近与 1.2~1.5 μm 的发光带^[1,3,5]。由于其在红外波段的发射与光纤通信窗口相吻合,因此具有高发光效率的 Ni^{2+} 掺杂新型材料可望在激光与光通信领域得到广泛实用。

铌酸锂(LiNbO_3 , LN)是一种优良的人工基质晶体,它具有良好的电光和非线性光学性质,且易生长成大块单晶。当中心活性离子掺杂到铌酸锂晶体时,可望把铌酸锂基质的优良光学特性与活性离子的特异性结合到一起,形成具有诸多应用的新型材料。已有学者把 Er^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Co^{2+} 等稀土或者过渡金属离子掺杂到 LiNbO_3 晶体中,并研究了材料的光学与光谱特性^[6~9]。

但是,采用正常提拉法与坩埚下降法技术生长出来的 LiNbO_3 晶体往往表现为缺锂状态,使得晶体中存在大量的本征缺陷,导致抗激光损伤等光学性能的大幅度下降,从而严重地制约了其应用。通过特殊的工艺方法来获得近化学计量比的 LiNbO_3 及其掺杂晶体是各国学者致力的方向。气相传输平衡法、双坩埚连续供料法和 K_2O 助熔剂法是目前提高 LiNbO_3 晶体或其掺杂晶体中的锂含量比较常用的工艺方法^[10]。本文以 K_2O 为助熔剂,采取坩埚下降法生长出了摩尔分数比 $x(\text{Li}^+)/x(\text{Nb}^{5+})=0.981$ 的 Ni^{2+} 掺杂 LiNbO_3 晶体,并对晶体的基质特征与 Ni^{2+} 在该晶体中的发光特性进行了一定的研究。

2 晶体生长与测试

Ni^{2+} 掺杂近化学计量比铌酸锂($\text{Ni}^{2+}:\text{SLN}$)晶体的生长是以 K_2O 为助熔剂,采用 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 与 NiO (摩尔分数均为 99.99%)粉末为原料。先把 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 与 K_2CO_3 按 1:1:0.25 的摩尔比称量,混合均匀后放到高温熔炉中得到 LiNbO_3 多晶粉料。然后,称取一定量的 LiNbO_3 晶料与 NiO 粉末放于玛瑙球磨机中进行长时间的搅拌,均匀后放

到圆筒型的薄片 Pt 坩埚中,再把坩埚放到单晶炉中进行生长。晶体沿 c 轴方向进行生长, Ni^{2+} 在混合料中的初始掺杂摩尔分数为 0.5%。由于 K_2O 在生长中起到助熔剂的作用,它降低了 LiNbO_3 的熔点,改变了 LiNbO_3 晶体的相平衡与晶体的析晶行为,从而使得生长的 LiNbO_3 晶体含有较高的 Li_2O 成分。但是 K_2O 助熔剂的加入,对于晶体生长带来了更大的难度,特别是晶体的接种环节。在实验过程中设计接近 90 $^\circ\text{C}/\text{cm}$ 固液界面的轴向温度梯度来进行晶体生长。如此高的固液界面温度梯度可保证 LiNbO_3 晶种(大约 3 cm 长度)上部分被熔化,下部分不被化掉,从而起到晶种的作用。控制炉子的温度,在接种环节得到一定时间的稳定后,启动下降装置,进行晶体生长过程。

图 1 是生长的长度约 10.0 cm,直径 2.5 cm 的毛坯晶体。晶体呈现棕绿色。在晶体的顶部有 3~4 cm 灰绿色不透明析出物,这主要是 K_2O 、 NiO 与偏离铌酸锂组分的氧化物组成。把晶体沿着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,薄片在 He-Ne 激光的照射下,无散射中心。用 XD-98 X 射线衍射仪(Philips X 光管, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15406$ nm)测定晶体的 X 射线衍射(XRD)。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 200~3000 nm。激发光谱和荧光光谱由日立 F-4500 荧光光谱仪测得。

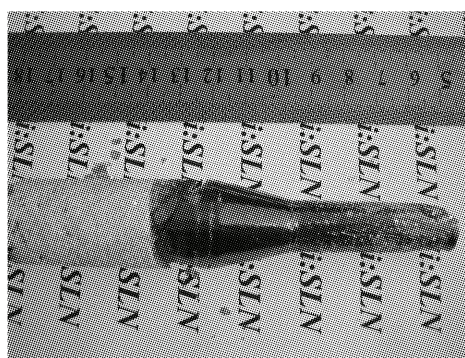


图 1 $\text{Ni}^{2+}:\text{SLN}$ 晶体的照片

Fig. 1 The photo of $\text{Ni}^{2+}:\text{SLN}$ crystal

3 结果与讨论

3.1 XRD 及紫外吸收边

图 2 为 $\text{Ni}^{2+}:\text{SLN}$ 晶体的 X 射线粉末衍射图谱,与标准的 LiNbO_3 晶体相比并未出现附加的衍射峰。说明该晶体并没有改变原有 LiNbO_3 晶体的晶相结构。通常把稀土离子与过渡金属离子掺杂到

LiNbO₃ 晶体中,大多取代 Li⁺ 的格位,也有部分取代 Nb⁵⁺。其取代的数量与位置随 LiNbO₃ 晶体中的化学组分的变化而变化。由于 Ni²⁺ 离子掺杂到 LiNbO₃ 的有关文献报道还很少,还没有完全的定论,Xiong 等认为其取代 Nb⁵⁺ 位,然而张廷蓉等认为由于 Ni²⁺ 与 Li⁺ 离子半径更接近, Ni²⁺ 离子更容易取代 Li⁺ [11]。具体的情况还需要更加深入的研究。

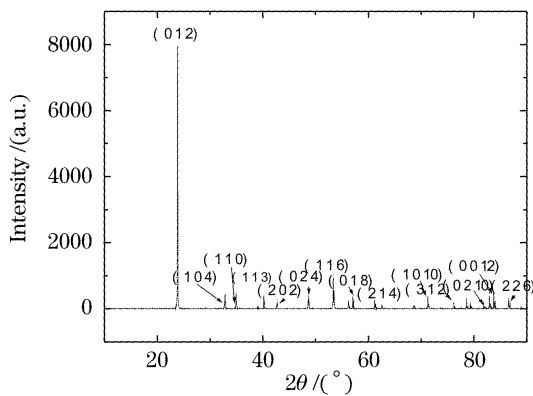


图 2 Ni²⁺:SLN 晶体 X 射线粉末衍射图

Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of Ni²⁺:SLN crystal

在图2中选取强度较强、衍射角大于 80° 的两个衍射峰[(0 2 10)、(2 2 6)]作为计算其晶胞参量的数据。按照(1)式:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

式中 d 为面间距, (hkl) 为晶面指数, a, c 为晶胞参量。计算得到的晶胞参量、同成分铌酸锂 (CLN) 以及近化学计量比铌酸锂 (SLN) 晶体的晶胞参量列于表 1 中。通过比较三种晶体的晶胞参量,可以发现 Ni²⁺:SLN 的晶胞参量 a 和 c 比 CLN、SLN 小。这是因为 Ni²⁺ 的离子半径较小 ($r \sim 0.06$ nm), 而 Li⁺ 与 Nb⁵⁺ 的离子半径则为 ~ 0.064 nm、 ~ 0.072 nm, 当 Ni²⁺ 取代晶体中的阳离子格位时使得晶胞大小略有改变。同时,在 LiNbO₃ 晶体中随着 Li⁺ 离子摩尔分数的增加晶胞参量有减小的趋势。因此,样品的晶胞参量变小也可能与 $x(\text{Li})/x(\text{Nb})$ 值的提高有关。

表 1 Ni²⁺:SLN、CLN 与 SLN 的晶胞参量

Table 1 The lattice parameters of CLN, SLN and Ni²⁺:SLN crystals

Sample	a / nm	c / nm
CLN	0.51496	1.38660
Ni ²⁺ :SLN	0.51480	1.37841
SLN ^[12]	0.51482	1.38578

由于 LiNbO₃ 晶体紫外吸收边的位置随晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 的改变而发生明显的移动^[13]。LiNbO₃

晶体的吸收边位置通常定义为当吸收系数 α 为 15 cm⁻¹ 或 20 cm⁻¹ 时对应的光波波长^[13]。本文将采用吸收系数 $\alpha = 20$ cm⁻¹ 时的波长为吸收边。图 3 为 SLN 与 CLN 晶体的紫外吸收光谱图,分别用曲线(a)与(b)表示。从图 3 可以准确定出实验生长的 SLN 晶体在吸收系数为 20 cm⁻¹ 时所对应的吸收边的位置为 311 nm。与已知 CLN 的 320 nm 处相比,吸收边带蓝移了 9 nm。

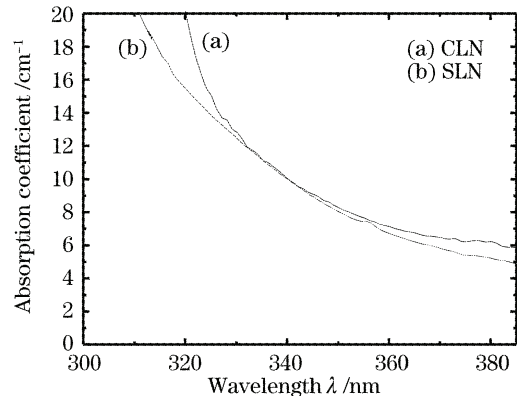


图 3 SLN 与 CLN 晶体的紫外吸收边带

Fig. 3 Ultraviolet absorption edge of SLN and CLN crystals

在 LiNbO₃ 晶体中紫外吸收边与晶体中 Li₂O 含量的关系可由(2)式给出^[14]:

$$\lambda_{20} = 320.4 - 1.829\chi - 5.485\chi^2, \quad (2)$$

其中 λ_{20} 表示当吸收系数 α 取 20 cm⁻¹ 时对应的光波波长。 $\chi = x(\text{Li}_2\text{O}) - 48.38\%$ (摩尔分数), $x(\text{Li}_2\text{O})$ 代表晶体中 Li₂O 的摩尔分数。代入所测得样品在 $\alpha = 20$ cm⁻¹ 时对应的光波波长,算出 SLN 晶体中 Li₂O 的摩尔分数为 49.53%。生长的晶体中 $x(\text{Li})/x(\text{Nb}) = 0.981$ 比 CLN 晶体 $[x(\text{Li})/x(\text{Nb})] = 0.945$ 有所提高,这与晶胞参量变小一致。

3.2 晶体的吸收光谱与晶格场参量

图 4 中(a),(b)为 Ni²⁺:SLN 与 Ni²⁺:CLN 晶

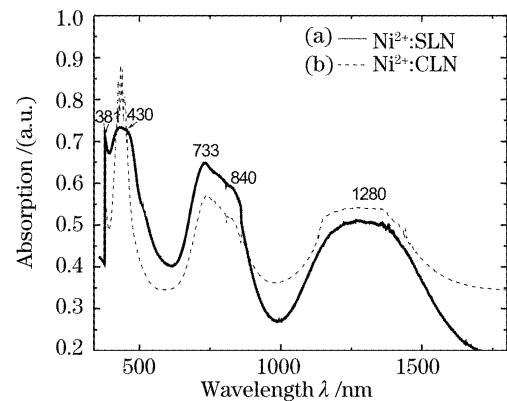


图 4 Ni²⁺:SLN 和 Ni²⁺:CLN 晶体的室温吸收光谱图

Fig. 4 Absorption spectra of Ni²⁺:SLN and Ni²⁺:CLN crystals at room temperature

体的室温吸收光谱图。从图中可以看出两根晶体在可见-红外部分有着相似的吸收特征,可观察到 430 nm、733 nm、840 nm 与 1280 nm 的四个吸收峰。但是,在短波部分两根晶体表现出明显不同的吸收特征,图(a)中只能观测到一个强度较弱的吸收峰(381 nm)。这可能是由于 $\text{Ni}^{2+}:\text{CLN}$ 晶体中存在大量的本征缺陷,使得晶体的吸收边带发生移动,从而导致该吸收峰的湮灭。另外,从图中还可以看出在红外部分由于 $\text{Ni}^{2+}:\text{CLN}$ 晶体中大量本征缺陷的存在,使得晶体的基质吸收明显变强。

LiNbO_3 晶体中仅存 $\text{Li}-\text{O}$ 、 $\text{Nb}-\text{O}$ 、 Nb^{4+}Li (铌的反位)和空的四种阳离子八面体格位,所以当 Ni^{2+} 离子进入其晶胞时必将处于八面体晶格场中。与其它 Ni^{2+} 掺杂八面体晶体的吸收特性相比^[3~5],吸收光谱的形状基本相似,但其吸收峰位置向短波方向移动。因此基本上确定 Ni 离子以+2 价的形式存在。 Ni^{2+} 离子在八面体晶格场中存在 ${}^3A_{2g}(F)$ 、 ${}^3T_{2g}(F)$ 、 ${}^1E(D)$ 、 ${}^3T_{1g}(F)$ 、 ${}^1T_{2g}(D)$ 和 ${}^3T_{1g}(P)$ 等能级^[15],其中 ${}^3A_{2g}(F)$ 为基态。由吸收光谱和 Tanabe-Sugano 能级分裂图得到 Ni^{2+} 在 SLN 晶体中的能级结构示意图[见图 5(a)]。吸收中心为 381 nm、733 nm 与 1280 nm 吸收峰可归结为 Ni^{2+} 离子在八面体中的 ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ 、 ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ 、 ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ 能级的正常自旋允许跃迁所致,而吸收中心在 430 nm 与 840 nm 吸收峰是由 ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{2g}(D)$ 和 ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E(D)$ 能级的自旋禁戒跃迁产生^[2,15]。根据晶场理论^[16],由 $\text{Ni}^{2+}:\text{SLN}$ 晶体吸收光谱中 ${}^3T_{2g}(F)$ 、 ${}^3T_{1g}(F)$ 与 ${}^3T_{1g}(P)$ 的吸收峰的位置得到了 Ni^{2+} 在 SLN 晶体中的晶场分裂参量 $D_q = 781 \text{ cm}^{-1}$ 、Racah

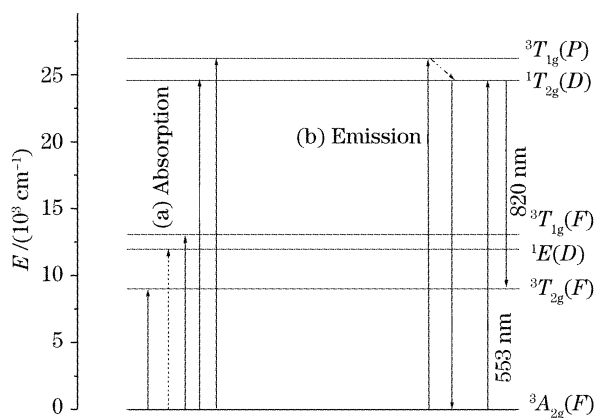


图 5 Ni^{2+} 离子在 SLN 晶体中的能级与跃迁图
Fig. 5 Energy levels and transitions of Ni^{2+} in SLN crystal

参量 $B = 1096 \text{ cm}^{-1}$ 与 $C = 4353 \text{ cm}^{-1}$ 。与 Ni^{2+} 离子在其它晶体基质中的 D_q 值相比 ($\text{Ni}^{2+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$, $D_q = 937 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Ni}^{2+}:\text{MgGa}_2\text{O}_4$, $D_q = 980 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Ni}^{2+}:\text{LiGa}_5\text{O}_6$, $D_q = 977 \text{ cm}^{-1}$ 等^[3~6]) 小很多,表明 Ni^{2+} 在 LiNbO_3 晶体中受到基质的作用相对较弱。

3.3 晶体的发射光谱

图 6 是 $\text{Ni}^{2+}:\text{SLN}$ 晶体在可见与近红外部分的室温发射光谱图。从图中可以看出样品在 340 nm、350 nm 和 360 nm 光激发下均能看到一个发射中心约 553 nm,波段约为 500~630 nm 的荧光发射带。并且随着激发光的波长的增长该发射峰的强度增大,峰的位置略有红移。另外,在波段约为 800~850 nm 处有一个发光中心约 820 nm 强度相对较弱的尖的荧光发射峰($\lambda_{\text{ex}} = 730 \text{ nm}, 735 \text{ nm}, 740 \text{ nm}$)。图中没有观测到其他荧光发射峰。通常情况下,把 Ni^{2+} 离子掺杂到具有八面体场的基质中均可以观测到 Ni^{2+} 的绿光、红光与近红外部分的三个荧光发射带,这些发射带可以归结为 $d-d$ 能级的 ${}^1T_{2g}(D) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ 、 ${}^1T_{2g}(D) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ 、 ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ 跃迁产生^[3~6]。因此,图中波段在 500~630 nm 的发射宽带可以归结为 ${}^1T_{2g}(D) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ 能级跃迁,而发光中心在 820 nm 的荧光发射峰则认为是 ${}^1T_{2g}(D) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ 的电子能级跃迁所致。 Ni^{2+} 离子在 SLN 晶体中的发光跃起过程如图 5(b) 所示。当样品受到不同光激发时,处于基态 ${}^3A_{2g}(F)$ 的电子分别被激发到 ${}^3T_{1g}(P)$ 与 ${}^1T_{2g}(D)$ 上。处于激发态 ${}^3T_{1g}(P)$ 的电子无辐射弛豫到 ${}^1T_{2g}(D)$ 上,然后通过辐射跃迁到基态上发出波长在 500~630 nm 的荧光宽带。而峰位置在 820 nm 处的发射峰则是由基态上的电子激发到 ${}^1T_{2g}(D)$ 上后通过辐射的形式跃迁到 ${}^3T_{2g}(F)$ 低能态产生。从其发射光谱特性可以进一步确定 Ni 在 SLN 晶体中以 Ni^{2+} 的形式存在于八

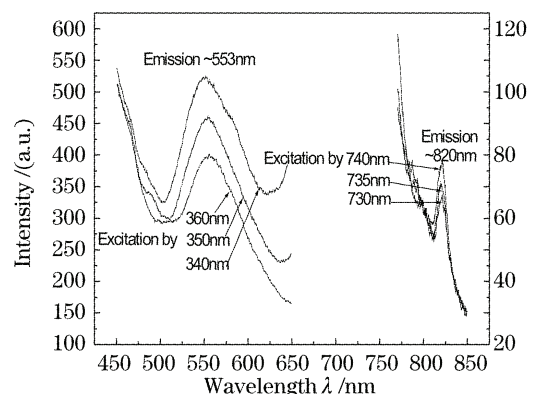


图 6 $\text{Ni}^{2+}:\text{SLN}$ 晶体的发射光谱
Fig. 6 Emission spectra of $\text{Ni}^{2+}:\text{SLN}$

面体格位中^[3~6,15]。

4 结 论

以 K₂O 为助熔剂,采用坩埚下降法能够生长 Ni²⁺:SLN 晶体。晶体中 $x(\text{Li})/x(\text{Nb})$ 的摩尔比约为 0.981。Ni²⁺:SLN 晶体在可见-红外部分有 381 nm、430 nm、733 nm、840 nm 与 1280 nm 的五个吸收峰。Ni²⁺ 在 SLN 晶体中,八面体晶格场分裂参量为 $D_q=781\text{ cm}^{-1}$ 、Racah 参量 $B=1096\text{ cm}^{-1}$ 与 $C=4353\text{ cm}^{-1}$ 。分别在波长为 $\sim 360\text{ nm}$ 、773 nm 的光激发下,可以得到波段在 500~630 nm 的 800~850 nm 的绿色与红色的荧光发射带,它们可以归结为 $^1T_{2g}(D)\rightarrow^3A_{2g}(F)$ 、 $^1T_{2g}(D)\rightarrow^3T_{2g}(F)$ 的能级跃迁所致。

参 考 文 献

- 1 Takenobu Suzuki, Ganapathy Senthil Murugan, Yasutake Ohishi. Spectroscopic properties of a novel near-infrared tunable laser material Ni:MgGa₂O₄[J]. *J. Luminescence*, 2005, **113**(3~4): 265~270
- 2 E. Martins, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi *et al.*. Optical spectroscopy properties of BaLiF₃ doped with Ni²⁺ [J]. *J. Luminescence*, 1994, **62**(6): 281~289
- 3 Xia Haiping, Zhang Xinmin, Xu Tiefeng *et al.*. Growth and optical spectra of Ni²⁺:BeAl₂O₄ crystal[J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2006, **17**(9): 1100~1103
夏海平,张新民,徐铁峰等. Ni²⁺:BeAl₂O₄ 晶体的生长及光谱特性[J]. *光电子·激光*, 2006, **17**(9): 1100~1103
- 4 Chai Zhifang, Liu Dean, Zhi Yanan *et al.*. Photorefractive characteristics investigation in LiNbO₃:Ru crystals[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1246~1248
柴志方,刘德安,职亚楠等. LiNbO₃:Ru 晶体的光折变特性研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1246~1248
- 5 Judith Grimm, Oliver S. Wenger. Broadband green upconversion luminescence of Ni²⁺ in KZnF₃[J]. *J. Luminescence*, 2003, **102**~**103**: 380~385
- 6 Xihe Zhen, Wushen Xu, Qiang Li *et al.*. Growth and optical properties of In:Er:LiNbO₃ crystals[J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **271**: 469~473
- 7 Xia Haiping, Wang Jinhao, Zhang Jianli *et al.*. Co²⁺-doped LiNbO₃ crystals grown by the Bridgman method and their optical spectra[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(7): 966~968
夏海平,王金浩,章践立等. Co²⁺:LiNbO₃ 晶体的坩埚下降法生长及其光谱性质[J]. *中国激光*, 2005, **32**(7): 966~968
- 8 Guo Yuanjun, Liu Liren, Liu Dean *et al.*. Effect of wavelength of sensitizing light on holographic storage properties of (Fe,Ni):LiNbO₃ crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1241~1244
郭袁俊,刘立人,刘德安等. 敏化光波长对 (Fe,Ni):LiNbO₃ 晶体全息记录性能的影响[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1241~1244
- 9 Xia Haiping, Wang Jinhao, Zhang Jianli *et al.*. Effects of ZnO on the character and optical properties of Eu:LiNbO₃ crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(8): 1088~1090
夏海平,王金浩,章践立等. ZnO 对 Eu:LiNbO₃ 晶体的性能及光谱性质影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(8): 1088~1090
- 10 K. Polgár, Á. Péter, L. Kovás *et al.*. Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seeded solution growth method[J]. *J. Crystal Growth*, 1996, **177**: 211~216
- 11 Zhang Tingrong, Li Ling, Yu Waniun. An investigation for the substitutional sites of Ni²⁺ in LiNbO₃:Ni²⁺ crystal [J]. *J. Sichuan Normal University*, 1997, **20**(4): 73~77
张廷蓉,李玲,余万伦. LiNbO₃:Ni²⁺ 晶体中 Ni²⁺ 离子的占位研究[J]. *四川师范大学学报*, 1997, **20**(4): 73~77
- 12 Zheng Wei, Wang Fengchun, Xu Yuheng. Growth and structure of near-stoichiometric lithium niobate crystal [J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(11): 1368~1370
郑威,王凤春,徐玉恒. 近化学计量比铌酸锂晶体的生长及结构[J]. *硅酸盐学报*, 2004, **32**(11): 1368~1370
- 13 Chen Xiaojun, Li Bing, Zhu Dengsong *et al.*. Growth of near-stoichiometric LiNbO₃ crystal and composition determination[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2001, **30**(2): 130~134
陈晓军,李兵,朱登松等. 近化学计量比 LiNbO₃ 晶体的生长及组分测定[J]. *人工晶体学报*, 2001, **30**(2): 130~134
- 14 Shuhua Yao, Jiyang Wang, Hong Liu *et al.*. Growth, optical and thermal properties of near-stoichiometric LiNbO₃ single crystal [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2007, **430**(1~2): 1~5
- 15 G. Lakshminarayana, S. Buddhudu. Spectral analysis of Mn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺:B₂O₃-ZnO-PbO glasses[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2006, **63**: 295~304
- 16 Satoru Sugano, Yukito Tanabe, Hiroshi Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* [M]. New York: Academic Press, 1970