

# Zn 离子注入 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的制备及其红外谱特性研究

郑丽杰 张传义 张吉成 田 静 苏 红

深圳市激光工程重点实验室, 深圳大学电子科学与技术学院, 广东 深圳 518060

**摘要** 利用离子注入技术制备了不同 Zn 离子剂量掺杂的铌酸锂样品, 研究了 Zn 离子注入对 LiNbO<sub>3</sub> 晶体红外光谱特性的影响。实验结果显示 Zn 离子已成功地注入到 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中, 以 Zn 原子纳米颗粒形式存在, 且注入深度约为 80 nm。与纯 LiNbO<sub>3</sub> 晶体在 3486、2851 和 2917 cm<sup>-1</sup> 处的主次吸收峰的位置相比, 三种掺杂 Zn 离子剂量的样品主吸收峰的位置均出现在 3483 cm<sup>-1</sup> 处, 发生了微小的红移, 次吸收峰的位置基本保持不变。Zn 离子注入使 *x*-切向 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的透射率增大, *z*-切向 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的透射率降低。

**关键词** 材料; 红外光谱; LiNbO<sub>3</sub> 晶体; 离子注入; 吸收系数

中图分类号 TN211

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0230004

## Preparation of Zn Ion Implantation LiNbO<sub>3</sub> Crystal and Its Infrared Spectral Properties

Zheng Lijie Zhang Chuanyi Zhang Jicheng Tian Jing Su Hong

Shenzhen Key Laboratory of Laser Engineering, College of Electronic Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China

**Abstract** LiNbO<sub>3</sub> samples with different kinds of Zn ions implantation concentration are prepared by ion implantation technology and the influence of Zn ions implantation on the infrared properties of LiNbO<sub>3</sub> crystal is also studied. The results show that Zn ions have successfully been implanted into the surface of LiNbO<sub>3</sub> crystal in the form of nanoparticles and the depth is about 80 nm. The pure LiNbO<sub>3</sub> crystal occurs the primary and secondary peaks where are in 3486 cm<sup>-1</sup>, 2851 cm<sup>-1</sup>, 2917 cm<sup>-1</sup>, respectively. And the primary absorption peaks of the samples with three different kinds of Zn ions implantation concentration are all in 3483 cm<sup>-1</sup>. With respect to pure LiNbO<sub>3</sub> crystal, the position of the primary absorption peaks occur slight redshift. The position of the secondary absorption peaks almost do not changes. Zn ions implantation enhances the transmittance of *x*-cut LiNbO<sub>3</sub> crystal, but reduces the transmittance of *z*-cut LiNbO<sub>3</sub> crystal.

**Key words** materials; infrared spectroscopy; LiNbO<sub>3</sub> crystal; Zn ion implantation; absorption coefficient

**OCIS codes** 300.6340; 160.3730; 300.1030

## 1 引 言

金属纳米复合材料是一种新型的非线性光学材料, 较高的三阶非线性系数以及超快响应等不同于金属材料的光学性质, 使其在表面增强光谱学、化学、生物传感以及光开关等方面得到广泛的关注, 是目前纳米领域研究的热点之一<sup>[1]</sup>。LiNbO<sub>3</sub> 晶体具有良好的光电、光折变等光学性质, 被广泛应用于参量振荡器、倍频转换、光学调制器、光波导以及三维全息存储等方面<sup>[2]</sup>。近年来, 人们对利用离子注入技术<sup>[3]</sup>在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中形成的金属纳米颗粒复合材料进行广泛的研究, 注入金属元素主要包括 Fe、Mg、Cu 以及 Zn 等, 其中对金属

收稿日期: 2014-08-26; 收到修改稿日期: 2014-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(61078018)、教育部高校博士点专项科研基金(20104408120002)

作者简介: 郑丽杰(1987—), 女, 硕士研究生, 主要从事太赫兹相关技术应用方面的研究。E-mail: 823809154@qq.com

导师简介: 苏 红(1973—), 女, 教授, 硕士生导师, 主要从事激光技术与器件、非线性光学、太赫兹应用关键技术等方面的研究。E-mail: hsu@szu.edu.cn(通信联系人)

Zn 纳米颗粒复合材料的光谱特性的研究相对较少,而且 Zn 掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体具有良好的抗光损伤能力和较高的倍频转换效率等特性,可以用于制作光波导元件以及光学倍频器等方面,因此有必要对 Zn 掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的光谱特性进行进一步的探究<sup>13-41</sup>。

本文选择 *x*-切向和 *z*-切向的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体作为基底,分别注入三种不同剂量的 Zn 离子,测得样品在红外波段范围内吸收谱,并采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术以及透射电子显微镜(TEM)技术观测样品元素组成、Zn 纳米颗粒的分布情况以及注入层的结晶态的变化,探究不同的 Zn 离子注入剂量对复合材料红外吸收光谱特性的影响。

## 2 样品制备及表征

采用型号为 MEVVA50 的金属蒸气真空离子源进行 Zn 离子注入,与其他的掺杂方法相比,该方法通过严格控制离子注入时间来控制注入离子剂量,注入的离子分布具有随机性,并且可以形成纳米量级的颗粒。离子注入时间与注入剂量之间的关系式为  $t = \frac{\pi e Z d^2}{4I} D$ ,其中 *Z* 为注入离子的平均电荷量, *d* 为平台注入区直径, *I* 为离子束电流强度,  $I = (I_a - I_d) \times 80\%$ , *I<sub>a</sub>* 为加速电流, *I<sub>d</sub>* 为减速电流, *t* 是离子注入所需的时间, *D* 为离子注入剂量。本实验注入的 Zn 离子平均电荷量取 1.2, *d* 取 310 mm,加速电流 *I<sub>a</sub>* 为 3 mA,减速电流 *I<sub>d</sub>* 为 0 mA,离子注入剂量 *D* 分别为  $0.6 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>、 $1.2 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> 和  $1.8 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>。注入离子后的样品分别标记为 LN(*x*)0.6、LN(*x*)1.2、LN(*x*)1.8、LN(*z*)0.6、LN(*z*)1.2 和 LN(*z*)1.8。

采用型号为 PHI 1800 的 XPS 设备对 LN(*z*)1.8 样品的成分和离子分布情况进行了观测,如图 1 所示。图 1 (a) 显示该样品中除基质元素 Li、O、Nb 以外,还有一定量的 Zn 元素,证明 Zn 离子已成功注入到 LiNbO<sub>3</sub> 材料中;图 1 (b) 为离子分布图,从图中可以看出,Zn 离子主要集中在晶体表面,并在晶体表面成近高斯分布。溅射 10 min 后,Zn 元素基本消失,分析注入层厚度约为 80 nm,说明 Zn 元素已经在离子注入层形成纳米量级的

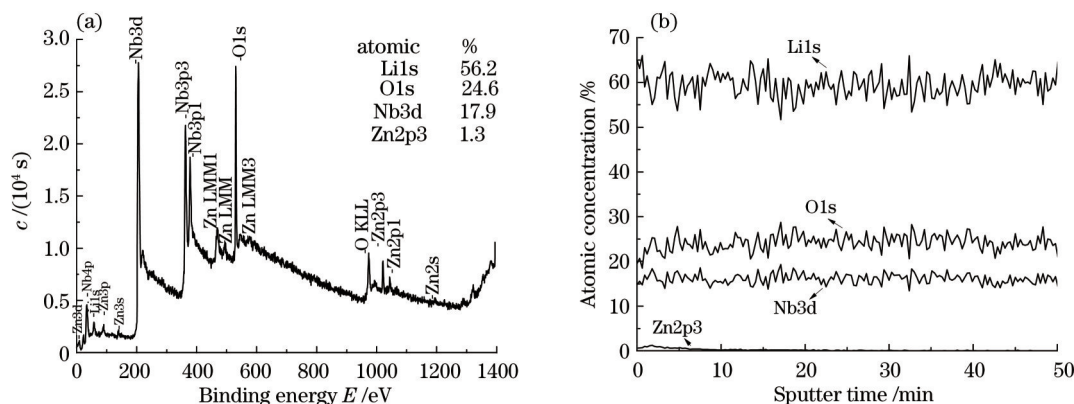


图 1 LN(*z*)1.8 样品的 XPS 测试结果。(a) 全元素扫描;(b) 离子分布  
Fig.1 XPS result of LN(*z*)1.8. (a) Scanning the whole element; (b) ion distribution

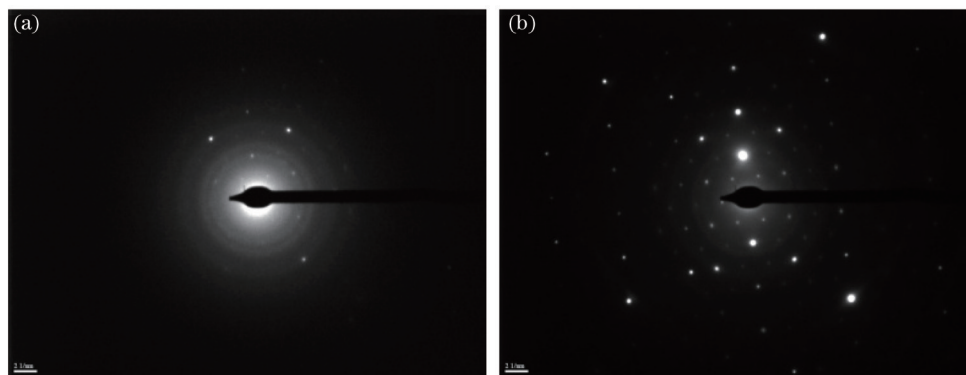


图 2 LN(*z*)1.8 样品的电子衍射花样  
Fig.2 Electron diffraction pattern of LN(*z*)1.8

颗粒。通过TEM技术观测该样品的电子衍射花样图,如图2所示。图2(a)为离子注入层和部分基底的电子衍射花样图,图2(b)为基底的电子衍射花样图,对比两图可以得出,图2(a)中的亮点来自于基底,注入层没有显示任何的斑点,说明该注入层基本为非晶态,Zn离子的注入改变了晶体的晶态。

### 3 红外光谱特性研究

光分别沿着 $x$ 或 $z$ 轴垂直入射到 $x$ -切向和 $z$ -切向的LiNbO<sub>3</sub>晶体表面,采用傅里叶红外光谱仪测样品的吸收光谱,实验结果如图3所示。从图3(a)和(b)可以看出,纯LiNbO<sub>3</sub>晶体在3486 cm<sup>-1</sup>处出现主吸收峰,三种掺Zn离子计量的样品均在3483 cm<sup>-1</sup>处出现主吸收峰,且主吸收峰的位置发生微小的红移。纯 $x$ -切向LiNbO<sub>3</sub>晶体在2851 cm<sup>-1</sup>和2917 cm<sup>-1</sup>波数处吸收系数出现小的尖峰,纯 $z$ -切向LiNbO<sub>3</sub>晶体在这两处的尖峰不明显,但掺Zn离子后, $x$ -切向和 $z$ -切向LiNbO<sub>3</sub>样品在这两处的峰值变得较明显。

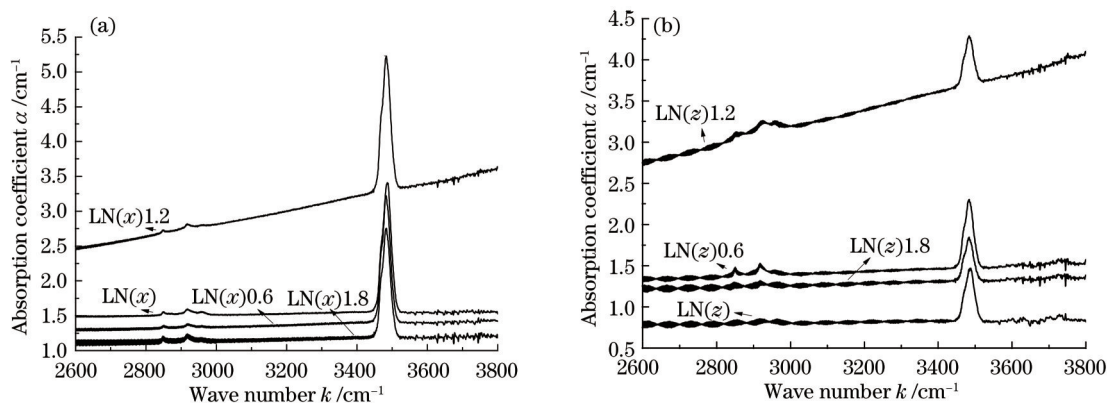


图3 (a)、(b)分别为 $x$ 切向和 $z$ 切向LiNbO<sub>3</sub>样品的吸收系数谱图,横坐标为波数,纵坐标为吸收系数

Fig.3 (a), (b) Absorption coefficient spectra of  $x$  cut and  $z$  cut LiNbO<sub>3</sub>, respectively. X axis is wave number, and Y axis is absorption coefficient

由于LiNbO<sub>3</sub>晶体在生长过程中存在水分,H<sup>+</sup>离子进入晶体后与周围的O<sup>2-</sup>形成OH<sup>-</sup>离子,LiNbO<sub>3</sub>晶体在3486 cm<sup>-1</sup>和3483 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰与晶体中OH<sup>-</sup>离子的振动相关<sup>[3-4,5-7]</sup>。掺Zn离子浓度高于阈值时,主吸收峰会有较大幅度的红移,当掺Zn离子浓度低于阈值时,主吸收峰的位置变化很小<sup>[4-5,8-10]</sup>。由于本实验中,掺Zn样品主吸收峰的位置偏移量不大,所以Zn离子进入LiNbO<sub>3</sub>晶体后,将取代反位铌(Nb<sub>Li</sub>)<sup>4+</sup>,形成新的缺陷集团(Zn<sub>Li</sub>)<sup>+</sup>-(V<sub>Li</sub>)<sup>-</sup>,H<sup>+</sup>离子受到Zn离子的排斥,H<sup>+</sup>离子会选择占据较远位置的锂空位(V<sub>Li</sub>)<sup>-</sup>,形成(OH)<sup>-</sup>-(Zn<sub>Li</sub>)<sup>+</sup>结构,OH<sup>-</sup>离子的振荡在3483 cm<sup>-1</sup>处产生峰值。掺入的Zn离子半径与晶体中铌离子和锂离子的半径不同,掺杂后晶胞的大小、形状等发生变化,从而引起吸收峰发生微弱的红移。而次吸收峰的出现分析可能与晶体本身的结构有关。

在图3(a)中,除LN(x)1.2样品外,其他剂量样品的主吸收系数均低于纯 $x$ -切向LiNbO<sub>3</sub>晶体,说明在 $x$ -切向LiNbO<sub>3</sub>晶体中掺Zn后出现透射增强现象,且表现为注入浓度越大,透射率增加越大;而图3(b)中,掺Zn样品主吸收系数均高于纯 $z$ -切向LiNbO<sub>3</sub>晶体,说明掺Zn使得 $z$ -切向LiNbO<sub>3</sub>晶体的透射率降低。LN(x)1.2与LN(z)1.2样品与其他剂量样品的吸收系数曲线明显不同,分析可能是该剂量样品中掺入了其他杂质元素;除了上述样品外,不同掺Zn剂量的样品主吸收系数从大到小依次为LN(x)0.6[LN(z)0.6]和LN(x)1.8[LN(z)1.8],即掺Zn浓度越大,主吸收系数越小,相应的透射率越大。除此之外,还发现纯 $x$ -切向和 $z$ -切向LiNbO<sub>3</sub>晶体的主吸收峰的吸收系数大小不同,表现为 $x$ -切向比 $z$ -切向LiNbO<sub>3</sub>晶体的吸收系数大,说明LiNbO<sub>3</sub>晶体在红外波段范围内的吸收系数大小与晶体的切向有关。

### 4 结 论

采用离子注入技术成功制备了三种掺Zn计量的LiNbO<sub>3</sub>样品,XPS离子分布图证实Zn纳米颗粒的形成,TEM电子衍射花样图说明Zn离子的注入使得注入层变为非晶态。傅里叶红外光谱仪吸收谱显示,纯

LiNbO<sub>3</sub>晶体以及三种掺 Zn 浓度的样品分别在 3486 cm<sup>-1</sup>和 3483 cm<sup>-1</sup>处出现主吸收峰,掺杂的 Zn 离子半径与晶体中铌离子和锂离子的半径不同,导致主吸收峰的位置发生偏移;由于掺 Zn 离子浓度低于其他参考文献中提到的阈值浓度,因此主吸收峰的偏移量不大。在 2851 cm<sup>-1</sup>和 2917 cm<sup>-1</sup>处出现的小吸收峰,可能与晶体的结构有关。在透射率方面,掺入 Zn 离子使得 *x*-切向 LiNbO<sub>3</sub>晶体出现透射增强,*z*-切向 LiNbO<sub>3</sub>晶体出现透射降低,且均表现为掺 Zn 浓度越大,透射率越大。

## 参 考 文 献

- 1 A Meldrum, F Richard, J Haglund. Nanocomposite materials formed by ion implantation [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(19): 1431-1444.
- 2 Kong Yongfa, Xu Jingjun, Zhang Guangyin, *et al.*. Multi-Function Optoelectronic Materials-LiNbO<sub>3</sub> Crystals [M]. Beijing: Science Press, 2005. 39-50.  
孔勇发, 许京军, 张光寅, 等. 多功能光电材料-LiNbO<sub>3</sub>晶体[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 39-50.
- 3 X Xiang, X T Zu, S Zhu, *et al.*. Optical properties of metallic nanoparticles in Ni-ion-implanted-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(1): 52-54.
- 4 Ma Decai. Growth Structure and Properties of Lithium Niobate and Lithium Tantalum Doped with Zinc [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007. 1-56.  
马德才. Zn 掺杂铌酸锂晶体和钽酸锂晶体的生长和结构以及性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007. 1-56.
- 5 Dai Li. Microstructure and Optical Properties of Mg /In/Hf and Ho Codoped Lithium Niobate Crystal [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011. 48-50.  
代 丽. 镁/铟/铪与钬双掺 LiNbO<sub>3</sub>晶体微观结构和光学特性 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011. 48-50.
- 6 Zhang Hongxi. Infrared spectra of lithium niobate crystals and the structure of hydrogen impurity [J]. *J Synth Cryst*, 1990, 19(4): 344-346.  
张洪喜. LiNbO<sub>3</sub>晶体红外光谱及其氢杂质结构[J]. *人工晶体学报*, 1990, 19(4): 344-346.
- 7 J C Wu, Z B Chen, R K Choubey, *et al.*. On the study of zinc doping in congruent LiTaO<sub>3</sub> crystals [J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 133(2): 813-817.
- 8 Hao Chensheng, Wang Rui. Raman spectrum of Zn: LiNbO<sub>3</sub> crystals [J]. *Mater Sci Tech*, 2004, 12(2): 202-204.  
郝晨生, 王 锐. 掺 ZnLiNbO<sub>3</sub>晶体的拉曼光谱[J]. *材料科学与工艺*, 2004, 12(2): 202-204.
- 9 C T Chia. Room-temperature A1(TO) and OH<sup>-</sup> absorption spectra of Zn-doped lithium niobate crystals [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42(9s): 6234-6237.
- 10 Y Zhang, Y H Xu, M H Li, *et al.*. Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal [J]. *J Cryst Growth*, 2001, 233: 537-540.

栏目编辑: 张浩佳