

Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体的生长及光学性能研究*

周玉祥¹ 郑威² 刘彩霞¹ 刘波² 徐玉恒¹

(1 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

(2 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要 在 Fe:LiNbO₃ 中掺进 MgO 和 Fe₂O₃ 以提拉技术生长 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体. 对晶体进行极化和还原处理. 测试晶体的吸收光谱, Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体吸收边相对 Fe:LiNbO₃ 晶体发生紫移. 测试晶体的红外光谱, Mg:(5 mol%) Fe:LiNbO₃ 晶体 OH⁻吸收峰由 Fe:LiNbO₃ 晶体的 3482 cm⁻¹ 移到 3534 cm⁻¹. 采用锂空位模型阐述 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体, 吸收边和 OH⁻吸收峰移动的机理. 测试晶体的抗光致散射能力. Mg:(5 mol%) Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力比 Fe:LiNbO₃ 晶体提高一个数量级以上. 测试晶体的衍射效率和响应时间. Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体响应速度比 Fe:LiNbO₃ 晶体提高四倍.

关键词 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体; 光学性能; 吸收光谱

中图分类号 O734 **文献标识码** A

0 引言

铌酸锂(LiNbO₃LN)晶体具有电光效应和非线性光学效应. 在信息处理, 全息存储^[1], 位相共轭, 集成光学有着广泛的应用. LiNbO₃ 晶体也具有光折变效应, 但光折变灵敏度比较低. 在 LiNbO₃ 晶体中掺进光折变敏感杂质, 生长 Fe:LiNbO₃ 晶体, 它的光折变性能大幅度提高. 用在全息存储上存在二个缺点, 一是抗光折变能力低, 二是响应时间长, 为了克服这二个缺点在 Fe:LiNbO₃ 晶体中掺进抗光折变杂质 MgO, 生长 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体, 它的抗光折变能力与掺进 Mg²⁺^[2] 浓度有关, 当 Mg²⁺ 浓度达到 5 mol% 时, Mg(5 mol%):Fe:LiNbO₃ 中 Mg²⁺ 达到阈值浓度, 它的抗光折变(抗光致散射)能力比 Fe:LiNbO₃ 晶体是体提高一个数量级以上, 响应速度也有很大提高. 在 LiNbO₃ 中掺进 Fe 离子和 Mg 离子后晶体的光学性能发生变化, 如吸收光谱吸收边和红外光谱 OH⁻吸收峰发生移动. 以锂空位模型研究 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体, 光学性能的变化.

1 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体的生长

采用硅碳棒作加热体以提拉技术生长 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体. 采用 Nb₂O₅, Li₂CO₃, MgO, Fe₂O₃ 作原料, 纯度皆为 99.99%. 成分配比为 Li/Nb = 0.94, 掺进 0.03% (质量比) Fe₂O₃, 5 mol%

MgO. 进行称量, 混匀和烧结, 晶体生长. 生长的工艺参数为温度梯度, 晶体生长速度, 晶体旋转速度, 晶体的极化. 轴向温度梯度是晶体生长的推动力, 轴向温度梯度大易产生裂纹, 轴向温度梯度小, 将产生组分过冷. 本实验采取的轴向温度梯度为 40°C/cm. 晶体生长速度与晶体轴向温度梯度有关, 也与生长晶体掺杂种类和浓度有关, 本实验晶体生长速度为 1~2 mm/h. 晶体旋转速度直接影响生长晶体固液界面的平坦程度. 平坦的固液界面是保证晶体质量的重要因素. 本实验旋转速度为 15 rpm~25 rpm. LiNbO₃ 晶体是一维型铁电体, 存在自发极化, 生长出的晶体是多畴的, 需要进行人工极化, 极化电流密度为 5 mA/cm², 极化温度为 1200°C. 极化后的晶体切成 10×10×3 mm³ 的晶片, 将晶片埋在 Li₂CO₃ 粉中进行还原处理, 还原温度为 500°C, 还原时间为 24 h.

2 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体的吸收光谱

采用 CARY 型 UV-Visible Spectrophotometer 测量晶体的吸收光谱. 测试结果如图 1 所示. 由吸收光谱看出在 480 nm 附近有一吸收峰, Mg:Fe:LiNbO₃

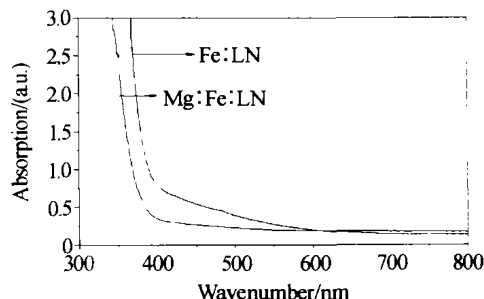


图 1 晶体的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of crystals

* 国家基础研究 973 计划 (G19990330) 和国家高科技发展 863 计划 (2001AA31304) 资助
Tel: 0451-86413551 Email: zhaoyq@hope.hit.edu.cn
收稿日期: 2003-01-30

晶体的吸收边相对 Fe:LiNbO₃ 晶体发生紫移. 紫移的机理是在 LiNbO₃ 中存在锂空位和反位铌两种本征缺陷. 当晶体中掺进 Mg²⁺ 时, Mg²⁺ 取代晶体中的反位铌 Nb_L⁴⁺, 使本征缺陷减少, Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体吸收光谱吸收边相对 Fe:LiNbO₃ 发生紫移^[3].

3 晶体的红外光谱

对于 ABO₃ 型的 LiNbO₃ 晶体来说, 氢离子进入到晶格内与氧离子结合生成 OH⁻ 离子. OH⁻ 伸长振动变化与其晶格离子环境变化情况有关. 测试红外光谱可以研究掺杂离子占位情况^[4,5], Mg²⁺ 达到阈值浓度的数值, Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力的变化等情况. 采用付立叶红外分光光度计测量 Mg:Fe:LiNbO₃ 和 Fe:LiNbO₃ 晶体的红外光谱. 测试范围为 3000 cm⁻¹ ~ 4000 cm⁻¹, 测试结果如图 2 所示.

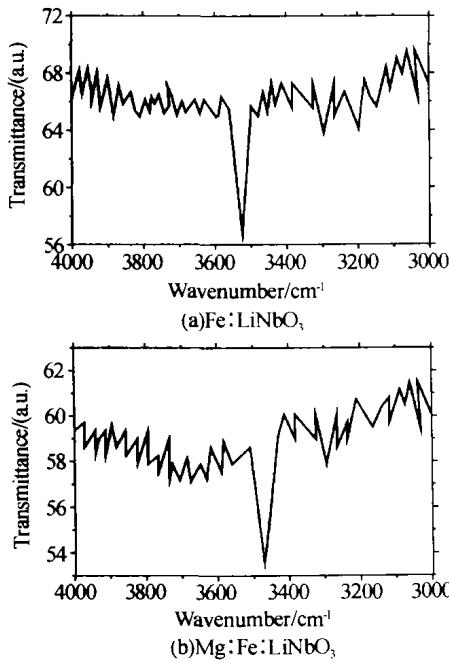


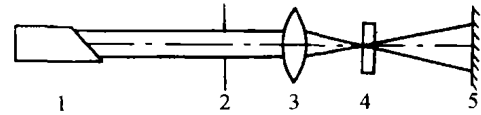
图2 晶体的红外透射光谱
Fig. 2 Infrared transmittance spectra of crystals

Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体 OH⁻ 吸收峰在 3534.35 cm⁻¹, Fe:LiNbO₃ 晶体 OH⁻ 吸收峰在 3482.27 cm⁻¹. Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体 OH⁻ 吸收峰的移动机理为 LiNbO₃ 中存在锂空位和反位铌(Nb_L⁴⁺) 两种本征缺陷. 在锂空位处显负电性, 它很容易吸引 H⁺ 使之聚集在锂空位周围. 纯铌酸锂晶体中的 OH⁻ 吸收峰主要反映锂空位附近的 OH⁻ 振动情况. 这时 OH⁻ 吸收峰位置在 3482 Cm⁻¹ 附近. 当在 LiNbO₃ 中掺进 5mol% Mg²⁺ 和 Fe 离子, Fe 离子取代 Li⁺, 对 OH⁻ 吸收峰位置没有影响. 5 mol% Mg²⁺ 全部取代反位铌 Nb_L⁴⁺ 后, 一部分 Mg²⁺ 取代 Nb_L⁴⁺, 并以 (MgNb)³⁻ 形式存在于晶体中. (MgNb)³⁻ 比锂空位

对 H⁺ 具有更强的吸引力. 因此晶体中的 H⁺ 便聚集在 (MgNb)³⁻ 附近, 此时的红外吸收谱主要反映 (MgNb)³⁻ 周围 OH⁻ 振动吸收情况. 因为 (MgNb)³⁻ 比锂空位对 H⁺ 具有更强的吸引力. OH⁻ 吸收光子受激振动需要更高的能量, 所以高掺镁铌酸锂的红外吸收峰相对纯 LiNbO₃ 晶体的 OH⁻ 吸收峰发生紫移(由 3482 cm⁻¹ 移到 3534 cm⁻¹).

4 晶体抗光致散射能力测试

采用直接观测晶体透射光斑变形法测试 Mg:Fe:LiNbO₃ 和 Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力. 测试装置如图 3 所示: 采用 Ar⁺ 激光器, 输出波长 λ = 488 nm, 激光的偏振方向在入射平面内. 激光通过分光镜连续调节, 晶片放置于透镜焦面处, 当功率密度较小时, 透射光斑在屏上呈圆形. 当激光功率密度达到一定值时, 晶体内部产生光散射, 透过光斑发生畸变. 将透射光斑开始变形的激光功率密度定义为晶体抗光致散射能力.



1 Ar⁺ laser; 2 Diaphragm; 3 Lens; 4 Crystal; 5 Observation screen
图3 抗光致散射能力测试的装置图
Fig. 3 Schematic diagram for photo-scattering resistance ability measurement

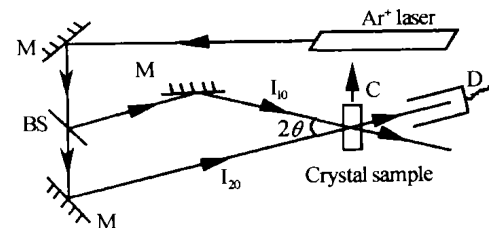
测试结果见表 1.

表 1 晶体抗光致散射能力		
Crystals	Mg(5 mol%):Fe:LiNbO ₃	Fe:LiNbO ₃
R(W/cm ²)	5.6 × 10 ³	1.2 × 10 ²

Mg(5 mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力比 Fe:LiNbO₃ 晶体提高一个数量级以上.

5 晶体的衍射效率和响应时间的测试

作为全息存储材料, 要求光折变晶体具有大的衍射效率, 才能保证晶体内存储图像清晰再现, 以二波耦合光路测试晶体的衍射效率^[8]和响应时间. 测试光路图如图 4 所示.



M reflect mirror; D detector; C crystal optical axis; BS beam splitter
图4 双光束耦合实验装置图
Fig. 4 Scheme of two-wave-coupling experiment set-up
衍射效率定义为衍射光强与光栅建立之前的透

射光强之比,即 $\eta = I_2^1/I_2 \times 100\%$, 式中 I_2 为光栅建立之前 I_{20} 的透射光强, I_2^1 为光栅建立后在 I_2 方向上的衍射光强.

采用 Ar⁺ 激光器作光源, 波长 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$, 以 e 光入射, 两入射光强 $I_{10} = I_{20} = 1.2 \text{ W/cm}^2$, 测得 Mg:Fe:LiNbO₃ 的衍射效率 η 与 2θ 的依赖关系曲线见图 5. Mg(5mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体的 $\eta \sim 2\theta$ 曲线在 $2\theta = 17^\circ$, 衍射效率达到最大值, $\eta_{\max} = 60\%$; Fe:LiNbO₃ 晶体的 $\eta \sim 2\theta$ 曲线在 $2\theta = 17.5^\circ$ 时, 衍射效率达到最大值, $\eta_{\max} = 75\%$.

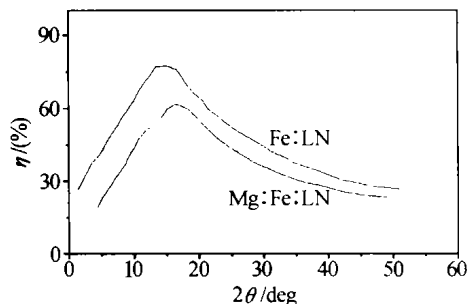


图 5 $\eta \sim 2\theta$ 试验曲线

Fig. 5 Experimental curve of $\eta \sim 2\theta$

响应时间是全息存储重要性能指标之一. 当激光从开始记录到衍射效率达到最大值 η_0 的 $(1 - e^{-1})$ 所需的时间. 采用图 4 的光路图. $\lambda = 514.5 \text{ nm}$, 两束纪录光夹角为 17° , 光强 $I_{10} = I_{20} = 1.2 \text{ W/cm}^2$, 测得 Mg(5mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体的响应时间为 32 秒, Fe:LiNbO₃ 晶体为 120 秒. 即 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体衍射效率低于 Fe:LiNbO₃ 晶体但响应速度是 Fe:LiNbO₃ 的四倍.

7 讨论和结论

同成分 LiNbO₃ 晶体 Li/Nb = 0.94 < 1, 即富铌而缺锂, 按照锂空位模型, 锂的缺少导致出现锂空位缺陷. 为了电荷平衡, 一部分铌也进入锂位, 形成反位铌 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) 缺陷. 由于 Fe:LiNbO₃ 晶体中的 Fe^{2+} 作为施主, Fe^{3+} 作为陷阱, 发生电荷的移动, 形成空间电荷场. 导致 Fe:LiNbO₃ 晶体具有光折变效应. 当在 Fe:LiNbO₃ 中掺进 Mg^{2+} 时, Mg^{2+} 取代反位铌 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$), 当 Mg^{2+} 的浓度达到阈值浓度, Mg^{2+} 开始进入铌位, 并将部分 Fe^{3+} 赶到铌位. 处在铌位的 Fe^{3+} 俘获电子能力下降, 使晶体的抗光折变能力提高, 吸收边和 OH^-

吸收峰发生紫移. 在 Fe:LiNbO₃ 中掺进 Mg^{2+} 生长 Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体. Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体的吸收边相对 Fe:LiNbO₃ 发生紫移, Mg(5 mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体 OH^- 吸收峰发生紫移, 抗光损伤能力比 Fe:LiNbO₃ 晶体提高一个数量级以上, 响应速度提高四倍. Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体作为全息存储材料克服了 Fe:LiNbO₃ 晶体响应速度和信噪比低的缺点.

参考文献

- 李铭华, 王家昌, 许克彬. Ce:Ho:LiNbO₃ 晶体的全息存储特性的研究. 中国激光, 1996, 23(3): 283 ~ 285
Li M H, Wang J C, Xu K B. Chinese Journal of Lasers, 1996, 23(3): 283 ~ 285
- Zhong Gigu, Jin Jian, Wu Zhongkang. 11th International Quantum Electronics Conference, IEEE, Cat. No. 80 CH1561-6 (New York, June, 1980), P. 631
- Sweeney K L, Halliburton L E, Bryan D A. Point defects in mg-doped lithium niobate. J Appl Phys, 1985, 57(4): 1036 ~ 1038
- Kovacs L, Polgar K, Capelletti R, et al. IR absorption study of OH^- in pure and mg-doped LiNbO₃ crystals. Cryst Def and Amorph Mat, 1987, 15(3): 115 ~ 120
- Kovacs L, Szaller Zs, Cravero let al. OH-related Defects in LiNbO₃ Mg, M (M = Nd, Cr, Ti, Mn) Crystals. J Phys Chem Solids, 1990, 51(8): 417 ~ 421
- 徐衍岭, 刘欣荣, 徐悟生. Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体的生长及其位相共轭效应的研究. 压电与声光, 1999, 21(2): 128 ~ 131
Xu Y L, Liu X R, Xu W S. Piezoelectrics & Acousto-optics, 1999, 21(2): 128 ~ 131
- 李铭华, 高元凯, 贾晓林. 激光晶体 Nd:ZnO:LiNbO₃ 晶体的生长及其光学性能. 中国激光, 1994, 21(1): 74 ~ 76
Li M H, Gao Y K, Jia X L. Chinese Journal of Lasers, 1994, 21(1): 74 ~ 76
- 许京军, 刘思敏, 武原庆. LiNbO₃:Fe 晶体中调制双光束耦合衍射效率的测定. 物理学报, 1991, 40(9): 1443 ~ 1446
Xu J J, Liu X M, Wu Y Q. Acta Physica Sinica, 1991, 40(9): 1443 ~ 1446
- 王锐, 徐衍岭, 韦永德. Mg^{2+} 对 Fe:LiNbO₃ 晶体光折变效应的影响. 光子学报, 2001, 30(11): 1307 ~ 1309
Wang R, Xu Y L, Wei Y D. Acta Photonica Sinica, 2001, 30(11): 1307 ~ 1309

Growth of Mg:Fe:LiNbO₃ Crystal and Optics of Properties

Zhou Yuxiang¹, Zheng Wei², Liu Caixia¹, Liu Bo², Xu Yuheng¹

¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

² School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040

Received date: 2003-01-30

Abstract Doping MgO and Fe₂O₃ in LiNbO₃, Mg:Fe:LiNbO₃ crystal has been grown by the Czochralski technique. Crystals going on polarization and reduction treatment. Absorption spectra of crystals have been measured. The absorption edge of Mg:Fe:LiNbO₃ crystal opposed Fe:LiNbO₃ taken place ultra moving. The infrared spectra of crystals have been measured. The OH- absorption peak of Mg:Fe:LiNbO₃ crystal from 3482cm⁻¹ of Fe:LiNbO₃ crystal have moved 3534 cm⁻¹. Using Li vacancy model expound mechanism of absorption edge and absorption peak shift. Photo scattering resistance ability of crystals have been measured. Photo scattering ability of Mg:Fe:LiNbO₃ crystal than Fe:LiNbO₃ crystal rised over one order of magnitude, The diffraction efficiencies and response time of crystals have been measured. The response speed of Mg:Fe:LiNbO₃ crystal than Fe:LiNbO₃ raised four time.

Keywords Mg:Fe:LiNbO₃ crystal; Optics property; Absorption spectra



Zhou Yuxiang was born in 1966, now working in the Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology. He is a doctor student, mainly engaging in crystal material research.