

# 化学计量比和铜离子对 Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体 光学性能的影响

刘淑杰<sup>1</sup>, 段玉旺<sup>2</sup>, 林会永<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨理工大学 荣成学院, 山东 荣成 264300; 2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,  
黑龙江 哈尔滨 150001; 3. 中航工业哈尔滨东安发动机(集团)有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150066)

**摘 要:**以 K<sub>2</sub>O 作助溶剂,采用顶部籽晶溶液生长法生长近化学计量比 Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体. 测试了晶体的红外光谱,吸收光谱和抗光损伤能力. 由红外光谱 OH<sup>-</sup> 吸收峰位置,确定 Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体是近化学计量比. 吸收光谱显示出 Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收边相对 LiNbO<sub>3</sub> 晶体发生红移. 其抗光损伤能力比 Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体提高一个数量级. 对红外光谱 OH<sup>-</sup> 吸收峰移动机理,吸收光谱吸收边移动机理和抗光损伤增强机理进行讨论. 通过二波耦合光路测试并计算了近化学计量比 Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体的衍射效率、响应时间、擦除时间、灵敏度和动态范围. 近化学计量比掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的光学性能优于 Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体.

**关键词:**近化学计量比晶体; 顶部籽晶溶液生长法; 光学性能; 红外光谱; 抗光损伤

**中图分类号:** O734 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2012)01-0011-04

## The Influence of Stoichiometry and Copper Ion on Optical Properties of Fe: LiNbO<sub>3</sub> Crystal

LIU Shu-jie<sup>1</sup>, DUAN Yu-wang<sup>2</sup>, LIN Hui-yong<sup>3</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, College of Rongcheng, Harbin University of Science and Technology, Rongcheng 264300, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

3. AVIC Harbin Dongan Engine (Group) Corporation Ltd, Harbin 150066, China)

**Abstract:** Using K<sub>2</sub>O as flux and the top seeded solution growth method, stoichiometric Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> crystal has been grown. The infrared spectra, the absorption spectra and the optical damage resistance ability were experimented. The position of OH<sup>-</sup> absorption peak indicated that Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> crystal is close to stoichiometric. The absorption edge of Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> crystal in absorption spectra opposite LiNbO<sub>3</sub> crystal shifts to red. The optical damage resistance raised one order of magnitude than that of Fe: LiNbO<sub>3</sub> crystal. The mechanism of OH<sup>-</sup> absorption peak shift, the mechanism of absorption edge shift and the enhancing mechanism of optical damage resistance were discussed. The diffraction efficiency, response time, erasing time, sensitivity and dynamic range of stoichiometric Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> crystal were measured by two wave coupling optical paths. The optical properties of the near stoichiometric Cu: Fe: LiNbO<sub>3</sub> crystal are preferable to Fe: LiNbO<sub>3</sub> crystal.

**Key words:** near stoichiometric crystal; top seeded solution growth method; optical properties; infrared spectra

收稿日期: 2010-09-05

作者简介: 刘淑杰(1982—),女,讲师,E-mail: liushujie\_lsj@163.com;

段玉旺(1984—),男,硕士研究生.

## 0 引言

铌酸锂晶体( $\text{LiNbO}_3$ , LN) 具有电光、声光、压电和非线性光学性能,但其光折变性能较低. 在 LN 中掺进  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  生长 Fe: LN 晶体,它的衍射效率很高,记录保存时间很长<sup>[1]</sup>,但其灵敏度,动态范围和抗光致散射能力较低. 解决这些问题的方法是在 Fe: LN 晶体中掺进抗光损伤元素 Mg、Zn<sup>[2]</sup>、In 和 Sc,但掺入这些元素后,衍射效率和动态范围降低较大. 同成分 LN 晶体中存在锂空位和反位铌两种本征缺陷<sup>[3]</sup>,影响晶体性能. 本文采用  $\text{K}_2\text{O}$  作助溶剂,在 Fe: LN 晶体中掺进 CuO 并采用顶部籽晶溶液生长(TSSG)法<sup>[4]</sup>,生长了近化学计量比 Cu: Fe: LN (Cu: Fe: SLN) 晶体. TSSG 法生长的近

化学计量比 LN 晶体缺陷浓度下降,晶体的光学质量提高,氧化和还原处理对 Fe: LN 晶体的光学性能也有很大影响<sup>[5]</sup>.

## 1 实验

### 1.1 晶体生长和样品制备

近化学计量比掺杂 LN 晶体已经是单畴,不需极化. 晶体切成  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  的晶片,进行光学级抛光. 晶片埋在  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉中进行还原,还原温度为  $500^\circ\text{C}$ ,还原时间为 24 h,晶片埋在  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉中进行氧化处理,氧化温度为  $1100^\circ\text{C}$ ,氧化时间为 10 h.

生长晶体所用的原料为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、CuO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和助溶剂  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,其纯度皆为 99.99%,成分配比和生长晶体的工艺参数如表 1 所示.

表 1 晶体的成分配比生长条件和尺寸

| 样品                   | 掺 CuO 量 wt/ (%) | 掺 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量 wt/ (%) | 掺 $\text{K}_2\text{O}$ 量 wt/ (%) | Li/Nb mol 比/ (%) | 温度梯度/ ( $^\circ\text{C}/\text{cm}$ ) | 拉晶速度/ ( $\text{mm}/\text{h}$ ) | 晶体生长速度/ rpm | 晶体尺寸/ mm |
|----------------------|-----------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------|----------|
| SCF1                 | 0.05            | 0                                   | 6                                | 0.94             | 40                                   | 0.5                            | 15~25       | 15~20    |
| SCF2                 | 0.15            | 0                                   | 6                                | 0.94             | 40                                   | 0.5                            | 15~25       | 15~20    |
| SCF3                 | 0.05            | 0.05                                | 6                                | 0.94             | 40                                   | 0.5                            | 15~25       | 15~20    |
| SCF4                 | 0.15            | 0.05                                | 6                                | 0.94             | 40                                   | 0.5                            | 15~25       | 15~20    |
| Fe: $\text{LiNbO}_3$ | 0               | 0.05                                | 0                                | 0.94             | 40                                   | 2.0                            | 15~25       | 20~30    |

### 1.2 光学实验

采用 Avatar-360 型 FT-IR 红外光谱仪测试单掺铜和铜铁双掺近化学计量比铌酸锂晶体试样的红外光谱<sup>[6]</sup>. 用 Lambda-900 型光谱仪测试晶体的紫外可见吸收光谱<sup>[7]</sup>. 采用光斑畸变法测试晶体抗光致散射能力<sup>[8]</sup>.

采用  $\text{Ar}^+$  激光器作光源,输出波长为  $514.5 \text{ nm}$ ,激光的偏振方向在入射平面内(e 光入射). 激光通过分光镜连续调节,晶片放置于透镜焦面处. 激光功率较低时,透射光斑为圆形. 当功率密度达到一定值时,晶体内部产生光散射. 透过光斑沿 c 轴伸长,发生畸变.

采用二波耦合光路<sup>[9]</sup>测试晶体的衍射效率,响应时间和擦除时间,计算灵敏度和动态范围. 测试光路如图 1 所示.

以  $632.8 \text{ nm}$  e 光入射,晶片厚度为  $2 \text{ mm}$ ,y 面通光. 分束镜 BS 和反射镜 M 把激光束分成泵浦光束( $I_s$ )和信号光束( $I_p$ ). 泵浦光束直径  $D = 2 \text{ mm}$ ,信号光束直径  $\delta = 1 \text{ mm}$ ,以  $2\theta = 18^\circ$  角交于 Cu: Fe:  $\text{LiNbO}_3$

晶体上.  $I_s = I_p = 350 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ,测试晶体光折变性能.

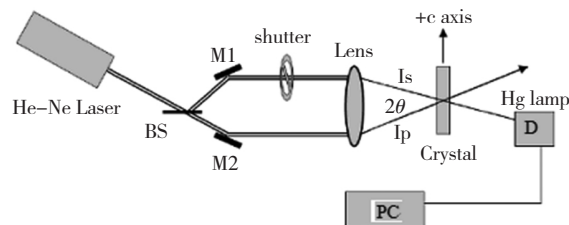


图 1 二波耦合实验光路图

He-Ne laser: He-Ne 激光器,BS: 分束器,M1 M2: 反射镜,shutter: 光栅,Lens: 透镜,+c axis: +c 轴,Crystal: 晶体,D: 光探测器,PC: 计算机

### 1.3 晶体光折变性能测试

1) 衍射效率  $\eta$  由下述公式得出:

$$\eta = \frac{I'_2}{I_2} \times 100\%$$

式中:  $I'_2$  为衍射光强;  $I_2$  为光栅建立前  $I_p$  的透射光强;  $I_s = I_p = 350 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ,掺杂 SLN 晶体的衍射效率,测试结果见表 2.

2) 响应时间  $\tau_w$  定义为衍射效率达到最大值所

需时间. 测试结果见表 2.

3) 擦除时间  $\tau_e$  定义衍射效率达到最大值, 关闭信号光, 衍射效率降到零时所需时间, 测试结果见表 2.

4) 灵敏度  $S$  计算公式<sup>[14]</sup>

$$S = \left( \frac{d\sqrt{\eta}}{dt} \right)_{t=0} / IL \approx \frac{\sqrt{\eta_s}}{\tau_w IL}$$

式中:  $\eta_s$  为最大衍射效率;  $I$  为入射到晶体上总光强;  $t$  为时间;  $L$  为晶片厚度.

5) 动态范围  $M/\#$  计算公式<sup>[14]</sup>:

$$M/\# = \tau_e \left( \frac{d\sqrt{\eta}}{dt} \right)_{t=0} \approx \frac{\tau_e \sqrt{\eta_s}}{\tau_w}$$

$S$  和  $M/\#$  计算结果见表 2.

光折变晶体在全息存储, 位相共轭和光放大等领域取得重要应用<sup>[15]</sup>, 在全息存储中要求晶体具有较高衍射效率, 响应速度抗光致散射能力(较高信噪比), 在大容量全息存储中动态范围  $M/\#$  和灵敏度  $S$  是两个重要指标<sup>[16]</sup>. 化学计量比 Cu: LN 晶体和 Cu: Fe: LN 晶体的动态范围和灵敏度皆高于 Fe: LN 晶体, SCF3 的动态范围比 Fe: LN 晶体高 2 倍, 灵敏度比 Fe: LN 晶体高 4 倍, 所以 SCF 晶体是优良的全息存储介质材料.

## 2 结果和讨论

### 2.1 晶体的红外光谱,

晶体的红外光谱如图 2 所示.

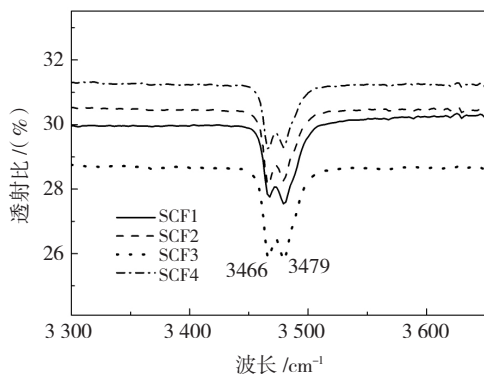


图 2 掺杂 SLiNbO<sub>3</sub> 晶体的红外光谱

由图可知, SCF1、SCF2、SCF3 和 SCF4 皆有二个 OH<sup>-</sup> 吸收峰分别位于 3466 cm<sup>-1</sup> 和 3479 cm<sup>-1</sup>. 3466 cm<sup>-1</sup> 的峰是化学计量比的标志. 绝对化学计量比 LN 晶体只有一个 OH<sup>-</sup> 吸收峰在 3466 cm<sup>-1</sup>, 同成分 LN 晶体 Li/Nb = 0.94 的 OH<sup>-</sup> 吸收峰在 3482 cm<sup>-1</sup>.

OH<sup>-</sup> 吸收峰位置改变机理. 在 LN 晶体生长过程中 H<sup>+</sup> 进入晶体. H<sup>+</sup> 占据 O-O 键位置, H<sup>+</sup> 与 O<sup>2-</sup> 结合形成 OH<sup>-</sup> 离子. 同成分 LN 晶体中 Li 离子数量比 Nb 离子少. 一些 Nb<sup>5+</sup> 占据 Li 位形成反位铌 (Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>), 保持晶体电中性. 按照铌空位模型, 同成分 LN 晶体中存在反位铌 Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> 和铌空位 V<sub>Li</sub><sup>-</sup> 两种本征缺陷. V<sub>Li</sub><sup>-</sup> 带负电, 它吸引 H<sup>+</sup> 在其附近. V<sub>Li</sub><sup>-</sup>, Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 组成 3V<sub>Li</sub><sup>-</sup> Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> OH<sup>-</sup> 缺陷基团, 其振动在 3482 cm<sup>-1</sup>. 化学计量比 LN (SLN) 晶体中 Li/Nb = 1, 红外光谱中 OH<sup>-</sup> 吸收峰位于 3466 cm<sup>-1</sup>, 吸收峰为 H<sub>Li</sub>-O 缺陷基团振动结果. SLN 晶体掺进 CuO 或者共掺 CuO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cu 离子和 Fe 离子取代 Li<sup>+</sup>, 导致铌空位增加, 产生 Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>, OH<sup>-</sup> 吸收峰发生红移, 吸收峰 3479 cm<sup>-1</sup> 是 H<sub>Li</sub>O 和 3V<sub>Li</sub><sup>-</sup> Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> OH<sup>-</sup> 两个缺陷基团联合振动的结果. SCF1、SCF2、SCF3 和 SCF4 四种晶体, 其 OH<sup>-</sup> 吸收峰皆在 3466 cm<sup>-1</sup> 和 3479 cm<sup>-1</sup>, 由此确定是近化学计量比.

### 2.2 紫外可见吸收光谱

紫外可见吸收光谱测试结果见图 3、图 4 所示.

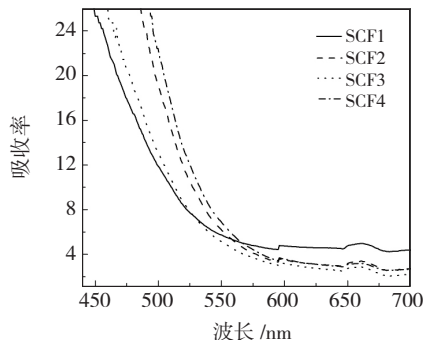


图 3 掺杂 SLiNbO<sub>3</sub> 晶体晶体的紫外-可见吸收光谱

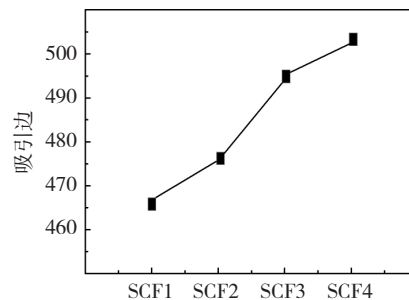


图 4 吸收边位置

LN 晶体吸收边位置被定义为吸收系数  $\alpha = 20 \text{ cm}^{-1}$  时波长的位置, 根据测试吸光度及样品厚度  $L$  计算吸收系数, 公式如下:

$$A = 0.4343 \times \alpha \times L$$

其中  $\alpha$  是吸收系数. SCF1、SCF2、SCF3 和 SCF4 吸收边位置分别为 466、477、496 和 503 nm.

吸收边移动机理,在化学计量比 LN 晶体中,本征吸收边位于 313 nm 处(带隙宽度 3.96 eV),固液同成分 LN 晶体中吸收边位于 322 nm 处(带隙宽度 3.85 eV),LiNbO<sub>3</sub> 中掺进 CuO, Cu 带隙宽度为 3.3 eV, Cu: LN 晶体吸收边相对 LN 晶体发生红移, Cu: Fe: LN 晶体中 Fe 的带隙宽度为 2.5 eV,故 Cu: Fe: LN 晶体相对 Cu: LN 晶体发生红移.因此,近化学计量比 LN 晶体吸收边红移次序为 SCF1 < SCF2 < SCF3 < SCF4.

### 2.3 抗光致散射能力测试结果

晶体光折变性能测试及计算结果见表 2.

如表 2 所示, Cu: SLN 晶体和 Cu: Fe: SLN 晶体抗光致散射能力比 Fe: LN 晶体高 1 个数量级左右. SCF 晶体光折变提高机理及铌酸锂晶体折射率变化可以用 Scaar 表达式来描述<sup>[4]</sup>, 即

$$\delta\Delta n \approx \frac{Akai}{\sigma_d\sigma_{ph}}$$

式中:  $A$  为广义电光系数;  $K$  为光生伏特 Glass 常数;  $a$  为光学吸收系数;  $I$  为总电流;  $\sigma_d$  为暗电导;  $\sigma_{ph}$  为光电导;  $\sigma_{ph} \gg \sigma_d$ ;  $A$ 、 $K$ 、 $I$ 、 $A$  皆近似等于常数, 故  $\sigma_{ph}$  增加  $\delta\Delta n$  减小晶体抗光致散射能力增加. SLN 晶体反位铌  $Nb_{Li}^{4+}$  和锂空位  $V_{Li}$  皆被 Li 离子取代, 使光电导  $\sigma_{ph}$  增加. 由于 Cu: LN 晶体光电导  $\sigma_{ph}$  为  $6.7 \times 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 大于 Fe: LN 晶体光电导  $\sigma_{ph}$  ( $5.6 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), Cu: SLN 晶体和 Cu: Fe: SLN 晶体抗光致散射能力大于 Fe: LN 晶体.

表 2 光折变性能测试和计算结果

| 样品                     | $\eta/(\%)$ | $\tau_w/(s)$ | $\tau_e/(s)$ | $S/(\text{mm}^{-1})$ | $M/\#$ | $R/(\text{w}/\text{cm}^2)$ |
|------------------------|-------------|--------------|--------------|----------------------|--------|----------------------------|
| Fe: LiNbO <sub>3</sub> | 68.2        | 428          | 415          | 0.114                | 0.80   | $6.2 \times 10^2$          |
| SCF1                   | 20.1        | 189          | 384          | 0.169                | 0.91   | $8.8 \times 10^2$          |
| SCF2                   | 24.2        | 168          | 324          | 0.209                | 0.95   | $7.6 \times 10^2$          |
| SCF3                   | 49.4        | 124          | 342          | 0.405                | 1.93   | $6.1 \times 10^2$          |
| SCF4                   | 52.5        | 82           | 335          | 0.457                | 2.14   | $5.8 \times 10^2$          |

## 3 结 语

采用 TSSG 法生长了近化学计量比 Cu: Fe: LN 晶体. SCF1、SCF2、SCF3 和 SCF4 有两个 OH<sup>-</sup> 吸收峰分别位于  $3466 \text{ cm}^{-1}$  和  $3479 \text{ cm}^{-1}$ , SCF 晶体是化学计量比晶体. Cu: LN 和 Cu: Fe: LN 晶体的吸收边相

对于 Cu: LN 晶体发生红移, 晶体抗光致散射能力比 Fe: LN 晶体高一个数量级, 动态范围、灵敏度和抗光致散射能力皆高于 Fe: LN 晶体. 是大容量全息存储的优良材料.

### 参 考 文 献:

- [1] LI Shuqi, LIU Shiguo, KONG Yongfa. Enhanced Photorefractive Properties of LiNbO<sub>3</sub>: Fe crystals by HfO<sub>2</sub> [J]. APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 101126(2006): 1-3.
- [2] 赵朝中, 周玉祥, 张健. Zn: Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体的生长及其光学性能的研究 [J]. 人工晶体学报, 2004, 33(2): 184-186.
- [3] 于晓艳, 荣宪伟, 徐超, 等. 不同 Li/Nb 比 Zr: Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体的生长及光折变效应的研究 [J]. 人工晶体学报, 2008, 37(4): 839-843.
- [4] MALOVICHKO G I, GRACHEV V G, KANYANETAL E P Ko. Characterization of Stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Grown from Melts Containing K2O [J]. Appl. PhysA56, 1993: 103-108.
- [5] 郑威, 王凤春, 徐玉恒. 近化学计量比铌酸锂晶体的生长及其结构 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1369-1372.
- [6] SUN Liang, WANG Jia, Qiang Llv. Defect Structure and Optical Damage Resistance of In: Mg: Fe: LiNbO<sub>3</sub> Crystals with Various Li/Nb Ratios [J]. Journal of Crystal Growth, 2006(297): 199-203.
- [7] XU Zhaopeng, XU Shiwen, ZHANG Jian. Growth and Photorefractive Properties of In: Fe: LiNbO<sub>3</sub> Crystals with Various Li/Nb Ratios [J]. Journal of Crystal Growth, 2005(280): 227-233.
- [8] ZHEN X H, LI H T, SUN Z J. Defect Structure and Optical Damage Resistance of Mg: Mn: Fe: LiNbO<sub>3</sub> crystals [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2004(37): 634-637.
- [9] FAN Yexia, LI Hongtao, GUO Fengyun. Structure and nonvolatile holographic recording of Mg: Ce: Cu: LiNbO<sub>3</sub> crystals [J]. Opt Commun, 2007(278): 413-417.
- [10] GUNTER P, HUIGNARD J P. Photorefractive Materials and Their Application I Fundamental Phenomena [J]. Topics in Applied Physics. 1998: 46-47.
- [11] MOK F H, BURR G W. Psaltis System Meric for Holographic Memory Systems [J]. Opt. Lett., 1996, 21(12): 896.
- [12] 王义杰, 于海清, 徐超, 等. 近化学计量比 Zn: In: Fe: LiNbO<sub>3</sub> 晶体位相共轭性能和全息关联存储 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(8): 1079-1083.
- [13] 王义杰, 刘威, 范叶霞, 等. 近化学计量比 Fe: Mg: LiNbO<sub>3</sub> 晶体生长与其存储性能 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(11): 1833-1842.
- [14] BUSE K, JERMANN F, KRÄTZIG E. Infrared. Holographic Recording in LiNbO<sub>3</sub>: Fe and LiNbO<sub>3</sub>: Cu [J]. Opt Mater, 1995(4): 237-240.

(编辑: 付长缨)