

不同 Hf 浓度 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体 居里温度和抗光损伤性能

谭超, 代丽, 韩县博, 邵瑀

(哈尔滨理工大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 通过单晶提拉法生长了一系列不同 Hf⁴⁺ (2, 4, 6, 8 mol%) 离子浓度的 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体。为了研究不同 Hf⁴⁺ 离子掺杂浓度对 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体居里温度和抗光损伤能力的影响, 采用差热分析仪测量出 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体差热分析曲线并且分析了晶体的居里温度变化, 用光斑畸变法测量了晶体的抗光损伤能力。测试结果表明: 当 Hf⁴⁺ 离子掺杂量 4 mol% 时居里温度提高了 20℃ 并且达到最大值 1 224℃。随着晶体中 Hf⁴⁺ 离子浓度的增加, 晶体的抗光损伤能力提高。掺杂 Hf⁴⁺ (8 mol%) 离子浓度 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体抗光损伤能力比掺杂 Hf⁴⁺ (2 mol%) 离子浓度 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体提高了两个数量级。

关键词: 铪铈铁铌酸锂晶体; 居里温度; 抗光损伤能力

DOI: 10. 15938/j. jhust. 2019. 05. 022

中图分类号: TP333.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2019)05-0134-04

Curie Temperature and Optical Damage Resistance of Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ Crystals with Different Hf Concentrations

TAN Chao, DAI Li, HAN Xian-bo, SHAO Yu

(School of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: A series of Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ crystal with various Hf⁴⁺ (2, 4, 6, 8 mol%) ion concentration were grown by Czochralski method. In order to study the effect of different doping concentration of Hf⁴⁺ ion on curie temperature and optical damage resistibility of Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ crystal. Differential thermal analysis curve of Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ crystal was measured by differential thermal analyzers, and the curie temperature change of the crystal was analyzed. The optical damage resistance of the crystal was measured by the facula distortion method. The experimental results show that the Curie temperature increased by 20℃ and reaches the maximum of 1 224℃ when the doping concentration of Hf⁴⁺ ions was 4 mol%. As the concentration of Hf⁴⁺ ions in the crystal increases, the optical damage resistance ability increases. The optical damage resistance ability of the Hf(8 mol%): Ce: Fe: LiNbO₃ crystal is two orders of magnitude than Hf(2 mol%): Ce: Fe: LiNbO₃.

Keywords: Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ crystal; Curie temperature; optical damage resistibility

收稿日期: 2017-10-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51301055); 黑龙江省自然科学基金(QC2015061)。

作者简介: 谭超(1993—), 男, 硕士研究生;

韩县博(1994—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 代丽(1981—), 女, 教授, 博士研究生导师, E-mail: aili198108@126.com。

0 引言

铌酸锂(LiNbO₃, LN) 晶体具有良好的电光效应,非线性光学效应,造价低廉,不需要苛刻的生长条件,衍射效率可达 80% 以上^[1] 等优点,在全息存储,光电,压电,相位共轭,光学计算和非线性光学设备具有广泛的应用^[2-4]。然而 LiNbO₃ 晶体的光折变效应较弱,在应用方面受到限制。人们研究发现在铌酸锂晶体中掺杂光折变敏感杂质,能够提高它的光折变效应,已经广泛报道了 LiNbO₃ 晶体的光折变特性可以通过添加少量过渡金属元素(Fe, Mn 和 Cu 等)显著增强^[5-8]。所以在铌酸锂晶体中掺杂铈和铁,生长出双掺杂的 Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体^[7-8]。并且将 Mg^[9], Zn^[10], Sc^[11] 和 In^[12-13], Hf^[14], Zr^[15] 等掺入到 LiNbO₃ 晶体中可以有效地抑制光损伤。铪(Hf)作为一种优质的抗光损伤掺杂剂,它的掺杂阈值浓度在熔体中为 4 mol%^[14],掺杂 Hf 使晶体具有较高的有效分凝系数、较低的掺杂浓度、高光折变灵敏度和快的响应时间而且衍射效率依然存在并且很高。基于这些原因,本文将 Hf 元素掺入 Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体中以提高综合光折射性能^[17]。在本次试验中生长了 4 种不同 Hf⁴⁺ 离子浓度的 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体,研究了不同掺杂浓度的 Hf⁴⁺ 离子对晶体居里温度和抗光损伤性能的影响。

1 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体的生长

通过单晶提拉法,沿着籽晶 c 轴方向提拉出三掺杂的 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体。实验材料选用为纯度 99.99% 的 Nb₂O₅, Li₂CO₃, HfO₂, CeO₂ 和 Fe₂O₃ 的固体粉末。[Li]/[Nb] 的比例为 Li/Nb = 48.6 / 51.4 (摩尔比)。CeO₂ 和 Fe₂O₃ 的掺杂浓度固定为 Ce⁴⁺ 0.1 mol%, Fe³⁺ 0.03%。Hf⁴⁺ 离子的浓度为 2, 4, 6, 8 mol%, 标记为 Hf2, Hf4, Hf6 和 Hf8, 如表 1 所示。

表 1 样品及编号

Tab. 1 Samples and numbers

样品编号	[Hf] in melt (摩尔百分数)	[Ce] in melt (摩尔百分数)	[Fe] in melt (质量百分数)
Hf2	2	0.1	0.03
Hf4	4	0.1	0.03
Hf6	6	0.1	0.03
Hf8	8	0.1	0.03

晶体生长准备: 经过计算算出所需的原料, 再通过万分之一分析天平准确称量所需的原料, 然后将原料放入混料机以 20 r/min 转速混合 24 h 使原料

充分混合均匀。将混合均匀的原料放在铂坩埚(熔点为 1770℃) 中通过两次烧结生成 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体。首先是在温度 750℃ 下烧结 2 h, 目的是使 Li₂CO₃ 充分分解生成 CO₂ 气体和 Li₂O, 防止在晶体生长过程中 CO₂ 气体进入晶体导致晶体内部形成缺陷。其次在 1150℃ 再次进行烧结 2 h, 得到 Hf: Ce: Fe: LiNbO₃ 晶体。

晶体生长工艺与试样加工: 晶体生长工艺参数主要包括, 轴向温度梯度、纵向温度梯度、提拉速率、旋转速率等。选择适当的工艺参数是生长优质的晶体关键。本实验在温度梯度为 30 ~ 35℃/cm 的中频炉内生长, 炉体结构如图 1 所示。使绑好的籽晶杆垂直于坩埚中心, 持续升温至原料全部融化, 下籽晶时使籽晶在液面上持续一段时间没有融化即可下晶, 下到熔体内一段时间籽晶没有熔断或者融化则该温度为下晶温度, 升高 1 ~ 2℃ 缩颈将籽晶直径融化至 1 ~ 2 mm, 以 1 ~ 2 mm/h 的速度进行提拉, 籽晶杆的转速为 10 ~ 20 r/min 并且缓慢降温使籽晶生长。当直径达到 17 ~ 23 mm 开始控制温度收肩, 收肩完成开始等径生长至直径 20 ~ 25 mm 后向上提拉使晶体脱离液面, 进行退火冷却以 50℃/h 的速度冷却至室温。取出晶体后晶体还需要在电阻炉内进行极化。之后再使用切割机将晶体切割成尺寸为 10 × 2 × 10 mm³ (x × y × z) 的样品。然后玻璃盘上进行研磨, 再在胶盘上进行抛光, 方便于以后测试的进行。

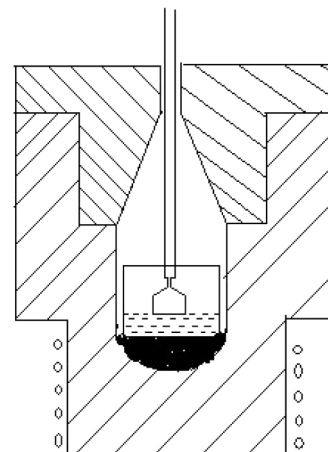


图 1 炉体结构

Fig. 1 Furnace structure

2 实验测试与结果

2.1 居里温度的测定与分析

晶体居里温度的变化取决于晶体结构缺陷状态的变化, 居里温度的变化也表明了 Hf⁴⁺ 离子在晶体中掺杂浓度的不同导致晶内缺陷的变化。由于晶体在极化时需要的温度要在居里温度之上, 所以测定

居里温度对晶体的极化有重要意义。不同 Hf^{4+} 离子掺杂浓度的 $\text{Hf: Ce: Fe: LiNbO}_3$ 晶体的居里温度如图2所示。从图2可以看出, $\text{Hf: Ce: Fe: LiNbO}_3$ 晶体的居里温度随着 Hf^{4+} 离子掺杂浓度的升高呈现先升高后降低的趋势, 在 Hf^{4+} 离子掺杂 4 mol% 时居里温度达到最高为 1224℃, 随着 Hf^{4+} 离子掺杂量的增加居里温度下降到 1213℃。

Hf^{4+} 离子的掺杂量对 $\text{Hf: Ce: Fe: LiNbO}_3$ 晶体的居里温度的影响较大, 试验中当 Hf^{4+} 离子掺杂量 2–4 mol% 时居里温度提高 20℃, 掺杂量在 4 mol% 时晶体居里温度达到最大值 1224℃, 当 Hf^{4+} 离子掺杂量超过 4 mol% 时居里温度持续下降, Hf^{4+} 掺杂 8 mol% 时下降到 1213℃, 从掺杂 Hf^{4+} 离子浓度与居里温度的关系曲线的变化趋势来看, 它的居里温度随着 Hf^{4+} 离子的掺杂量的增加而增加, 在达到 Hf^{4+} 离子阈值浓度 4 mol% 后出现抑制。在 LiNbO_3 晶体中, 居里温度与反位铌 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 和正常铌位 Nb_{Nb} 的浓度有关, 随着 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 的含量的减少而升高, Nb_{Nb} 减少而降低^[9]。对于 $\text{Hf: Ce: Fe: LiNbO}_3$ 晶体, 当 Hf^{4+} 离子掺杂量较低时, 晶体 Hf^{4+} 离子首先占据 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, 从而使居里温度随着 Hf^{4+} 离子掺杂量的增加而升高。但随着 Hf^{4+} 离子的掺杂量达到阈值浓度时, $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 被全部取代, 居里温度达到最高 1224℃。掺杂的 Hf^{4+} 离子开始占据 Nb_{Nb} 使居里温度有所降低。

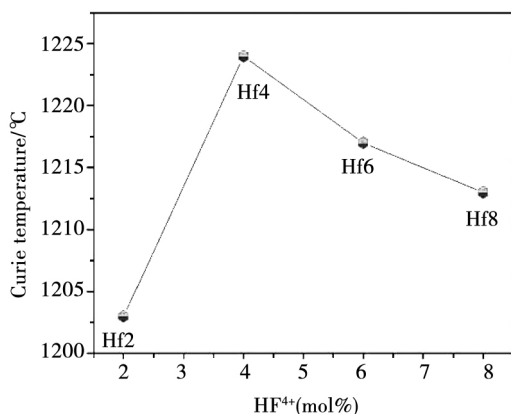


图2 掺杂 Hf^{4+} 离子浓度与居里温度的关系曲线

Fig. 2 Relation curve between concentration of Hf^{4+} and curie temperature

2.2 抗光损伤测试结果与讨论

光损伤是指利用激光照射晶体, 晶体内部会产生相位光栅, 使折射率分布发生变化, 这种现象会随着激光光强的增加而增强。当晶体抗光损伤能力弱时会影响到晶体在全息存储、Q 开关和光波导等方面的应用。所以为了增强晶体在各方面的应用来提高晶体的抗光损伤能力。 LiNbO_3 ($\text{Li/Nb} = 0.94$) 晶体内 Li/Nb 不是严格的化学计量比^[9] 并且含有

许多内在缺陷(反位铌 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 和锂空位 V_{Li}^-), 而且在富含 Nb 的组合物中必然存在缺陷, 这对晶体的光学特性有害^[9], 从 1980 年人们就开始在铌酸锂晶体上掺杂抗光损伤离子例如 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Hf^{4+} 、 Zr^{4+} , 通过掺杂这些金属离子能够有效改善 LiNbO_3 晶体的抗光损伤能力。

Ce: Fe: LiNbO_3 晶体具有优异的光折射性质, 但在高激光强度下的光学损伤限制了 Ce: Fe: LiNbO_3 晶体的应用。本实验, 采用掺杂 Hf^{4+} 离子来提高 Ce: Fe: LiNbO_3 晶体的抗光损伤性能, 通过透射光斑畸变法^[21] 实验采用氦氖激光器输出波长为 632.8 nm 测试了掺杂 Hf^{4+} 离子对 $\text{Hf: Ce: Fe: LiNbO}_3$ 晶体的光损伤的影响, 这种方法可以通过直接观察观察屏上的光斑是否发生畸变判断出抗光损伤能力。实验装置如图3所示。

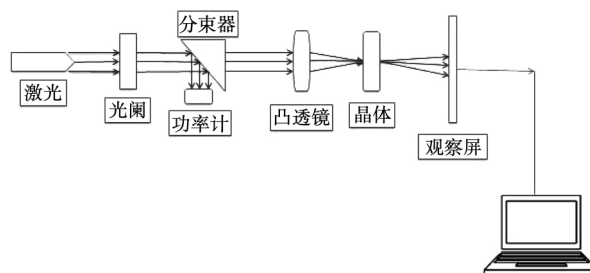
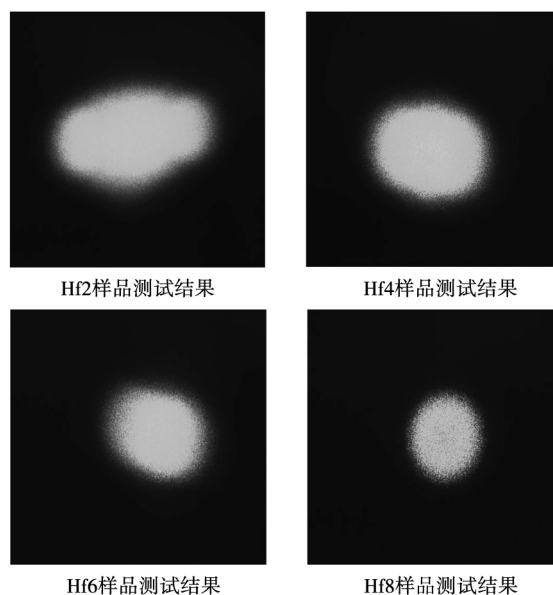


图3 测试晶体抗光损伤性能的实验装置

Fig. 3 Experimental apparatus for testing the light damage resistance of crystals

本实验中不同浓度的样品发生光损伤后的透射光斑, 如图4所示。



Hf6样品测试结果

Hf8样品测试结果

图4 光斑畸变法不同浓度的样品测试结果

Fig. 4 Test results for different concentrations of samples by the light spot deformation method

从光斑畸变法不同浓度的样品测试结果可以观察到,随着掺入 Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体中掺杂 Hf⁴⁺ 离子浓度增加,透射光斑中心的畸变程度变弱。实验结果表明,随着 Hf⁴⁺ 离子掺杂入 Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体,Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体的抗光损伤能力增加。而且通过光斑开始畸变时所对应的数据,我们可以得到测试样品的抗光损伤能力,如表 2 所示。

表 2 Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体的抗光损伤能力

Tab. 2 The optical damage resistance ability of Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ crystals

样品	Hf2	Hf4	Hf6	Hf8
$R \times 10^3 (W/cm^2)$	3.47	70.95	98.17	110.65

从表 2 我们可以看出,Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体的抗光损伤能力随着 Hf⁴⁺ 离子掺杂浓度的增加而增强,当 Hf⁴⁺ 离子掺杂浓度为 8 mol% 时,Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体的光损伤阈值达到最大比 Hf⁴⁺ 离子掺杂浓度为 2 mol% 时高出 2 个数量级。综合这两个结果,我们得出对于不同浓度掺杂 Hf⁴⁺ 离子的 Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体抗光损伤能力随着 Hf⁴⁺ 离子浓度的增加而增强。掺杂 Hf⁴⁺ 离子,Hf⁴⁺ 离子会首先占据反位铌 Nb_{Li}⁴⁺ 和锂空位 V_{Li}⁻ 并将 Nb_{Li}⁴⁺ 挤出锂位,导致晶体中 V_{Li}⁻ 和 Nb_{Li}⁴⁺ 数量下降,这样使晶体中固有的缺陷得到了改善。所以 Hf⁴⁺ 离子能够有效的使晶体的抗光损伤性能提升。

3 结 论

通过单晶提拉法,生长出了不同 Hf⁴⁺ 离子浓度 (2,4,6,8 mol%) 的三掺杂 Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体。采用差热分析测定了晶体的居里温度,发现 Hf⁴⁺ 离子掺杂量在 2~4 mol% 时居里温度提高 20℃,掺杂量在 4 mol% 时晶体居里温度达到最大值 1 224℃,当 Hf⁴⁺ 离子掺杂量超过 4 mol% 时居里温度持续下降,掺杂 8 mol% 时下降到 1 213℃。应用透射光斑畸变法测试了不同 Hf⁴⁺ 离子浓度的 Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体的光损伤,发现 Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体抗光损伤性能随着 Hf⁴⁺ 离子浓度的增加而增强,当 Hf⁴⁺ 离子的掺杂浓度达到 8 mol% 的时候抗光损伤能力与 2 mol% 的样品相比提高了两个数量级,有效的增强了 Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体的抗光损伤能力。本实验研究结果为进一步研究 Hf:Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体的性能奠定了基础。

参 考 文 献:

[1] WANG Y, JIANG Y J. Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties in LiNbO₃ and LiTaO₃ [C]. Iumrs International Conference on Electronic Materials Iumrs-Icem. 2002,403.

[2] YANG Z Y, RUDOWICZ C, QIN J. The Effect of Disorder in the Local Lattice Distortions on the EPR and Optical Spectroscopy Parameters for a New Cr³⁺, Defect Center in Cr³⁺: Mg²⁺: LiNbO₃ [J]. Physica B Condensed Matter, 2002, 318(2): 188.

[3] CANTELAR E, SANZ-GARCIA J A, LIFANTE G, et al. Single Polarized Tm³⁺ Laser in Zn-Diffused LiNbO₃ Channel Waveguides [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(16): 297.

[4] LIU F, KONG Y, LI W, et al. High Resistance Against Ultraviolet Photorefractive in Zirconium-doped Lithium Niobate Crystals [J]. Optics Letters, 2010, 35(1): 10.

[5] SIDOROV N V, PALATNIKOV M N, KRUK A A, et al. Optical Properties of LiNbO₃: Mg(5.21 mol%) and LiNbO₃: Fe(0.009 mol%): Mg(5.04 mol%) Crystals [J]. Optics & Spectroscopy, 2014, 116(2): 274.

[6] 张欣, 徐朝鹏, 卢海涛, 等. 铈铁掺杂铌酸锂晶体光折变性能的研究 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(12): 3718.

[7] XU Y H, XU W S, XU S, et al. Effect of Li/Nb Ratio on Growth and Photorefractive Properties of Ce: Fe: LiNbO₃ Crystals [J]. Optical Materials, 2003, 23(1): 305.

[8] 阎哲华, 代丽, 孙晋, 等. TSSG 法生长 Zr: Fe: LiNbO₃ 晶体及其分凝系数 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2016, 21(4): 80.

[9] 张欣, 代丽, 冯国楠, 等. 铈掺杂对铌酸锂晶体的抗光损伤和激光性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(8): 1078.

[10] SIDOROV N V, PALATNIKOV M N, TEPLYAKOVA N A, et al. Photorefractive Properties of Congruent Lithium Niobate Crystals Doped with Zinc [J]. Inorganic Materials Applied Research, 2016, 7(2): 170.

[11] 李光滨. 铈铈铁掺杂铌酸锂晶体的光折变性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2009.

[12] 徐悟生, 许世文, 王锐. Mg: In: LN 晶体波导基片光损伤性能研究 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(1): 5.

[13] 徐悟生, 许世文, 李宣东. In 离子在掺杂 LN 晶体中的占位研究 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 603.

[14] 诸玲, 孔勇发, 刘士国, 等. 铈、铈、铈与铈双掺铌酸锂晶体的光折变性能研究 [C] // 全国晶体生长与材料学术会议, 2015.

[15] 刘宏德, 孔勇发, 梁启锐, 等. 近化学计量比掺铈铌酸锂晶体的制备与抗光损伤性能研究 [C] // 全国晶体生长与材料学术会议, 2009.

[16] WANG R, WANG B, LIU Y I. Double-frequency Properties of In: LN Crystals [J]. Crystal Research & Technology, 2005, 40(7): 684.

[17] 刘波, 毕建聪, 李春亮, 等. Hf: LiNbO₃ 晶体的生长与其抗光损伤性能 [J]. 硅酸盐学报, 2008(11): 1586.

[18] 代丽, 冯国楠, 焦珊珊. Li/Nb 变化对 Mg: Ho: LiNbO₃ 晶体光学性能的影响 [J]. 哈尔滨大学学报, 2014, 19(4): 49.

[19] ZHEN X, XU Y, WANG R, et al. Study on Growth and Optical Property of Nd: Zn: LiNbO₃ Crystal [J]. Ferroelectrics, 2002, 265(1): 297.

[20] XU C, WANG R, YANG C, et al. Influence of Li and Nb Mole Ratios on Photorefractive Properties of Zr: Fe: LiNbO₃ Crystals [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(5): 668.

[21] FURUKAWA Y, KITAMURA K, TAKEKAWA S, et al. The Correlation of MgO-doped Near-stoichiometric LiNbO₃, Composition to the Defect Structure [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 211(1/4): 230.

(编辑: 温泽宇)