

双掺杂 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 晶体的光学性能^①

符运良^② 潘孟美

(海南师范大学物理与电子工程学院 海口市龙昆南路 99 号 571158)

摘 要 用提拉法生长出 3 种不同浓度的双掺杂 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 晶体, 测试双掺杂晶体的红外吸收光谱、紫外可见光吸收光谱和 X 射线衍射谱, 掺杂相对浓度较高时, 紫外吸收边向长波方向红移, X 射线谱峰半峰值宽度变小。测试掺杂晶体在生长态和氧化态时的衍射效率, 氧化态的衍射效率比生长态衍射效率高, 但响应时间较长。

关键词 双掺杂 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 晶体; 光学性能; 吸收光谱

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-4635-05

1 引言

LiNbO_3 晶体具有优良的电光特性和光折变效应, 是一种重要的光折变材料, 在光体全息存储中已被广泛的应用和研究^[1]。双掺杂 $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Mn}$ 、 $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Cu}$ 和 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 是晶体比较适用于双色全息存储的材料^[2,3], 研究表明, $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 具有较高的衍射效率^[4]。在晶体中掺入光折变敏感杂质, 如 Cu 、 Ce 、 Fe 等^[5]可提高其光折变效应, 但晶体响应时间长, 而掺入光折变杂质, 如 Mg 等可以提高光损伤能力, 但衍射效率低。按照锂空位模型^[6], 在铌酸锂中存在大量的本征缺陷, 即反位铌和锂空位。这些本征缺陷在晶体的光折变效应中电荷的输运过程起着重要的作用。双掺杂 LiNbO_3 晶体中, 要实现双色的信息存储, 必需具有深浅能级掺杂中心, 而 Ce 可作为浅能级掺杂中心, 作为光折变敏感离子, 该杂质在光激发过程充当电荷施主和受主, 参与光折变材料的电荷输运过程, 从而提高晶体的光折变性能。 Cu 可作为深能级掺杂中心, 人们对双掺杂 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 晶体的双色全息存储进行了大量的卓有成效的研究。本文用光谱分析方法对提拉法生长的 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 进行红外吸收光谱、紫外可见光吸收光谱和 X 射线衍射研究, 用 He-Ne 激光器作光源, 采用二波耦合方法测试晶体的衍射效率和响应时间。

2 实验部分

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 材料

利用提拉法生长 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 晶体, 晶体原料为 Nb_2O_5 、 Li_2CO_3 、 Ce_2O_3 和 CuO , 纯度均为 99.99%。

① 海南省自然科学基金(609002)

② 联系人, 电话: (0898) 65882863; E-mail: fuyunliang@163.com

作者简介: 符运良(1964—), 男, 海南省临高县人, 教授, 博士, 主要从事 LiNbO_3 晶体光波导的研究工作。

收稿日期: 2010-11-09; 接受日期: 2010-11-30

2. 1. 2 仪器

TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); UV-2450 型紫外可见光光度计(日本岛津公司); D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)。二波耦合实验装置(自组装)。

2. 2 实验方法

2. 2. 1 样品的制备

生长晶体用的原料为 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 CuO 、 Ce_2O_3 , 助溶剂为 K_2CO_3 , 纯度均为 99.99%。配料中质量比 $\text{Li}/\text{Nb}=0.946$ 。原料经过配料、混料、烧结及晶体生长等过程, 温度梯度为 $20\text{—}30^\circ\text{C}/\text{min}$ 、生长速度为 $0.4\text{mm}/\text{h}$, 转速为 $15\text{—}20\text{r}/\text{min}$ 。生长出 3 个不同质量百分比浓度的掺杂晶体, 分别为 S1 (CuO 0.07%, Ce_2O_3 0.01% -SLN); S2(CuO 0.08%, Ce_2O_3 0.015% -SLN); S3(CuO 0.085%, Ce_2O_3 0.11% -SLN), 晶体沿 c 轴方向切割成 $10\text{mm}\times10\text{mm}\times3\text{mm}$ 的 y 面片。由于 Cu 、 Ce 的化合价存在两种价态: $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, 低价离子作为光折变施主中心, 高价离子作为光折变受主中心, 它们之间的相对浓度高低, 对晶体的缺陷密度及光折变性能具有重要的影响。

2. 2. 2 样品红外吸收光谱的测定

样品的红外吸收光谱的测量波数范围是 $4000\text{—}400\text{cm}^{-1}$, 取 $4000\text{—}2800\text{cm}^{-1}$, 仪器分辨率 1cm^{-1} , 扫描次数 32 次。在室温下测定。

2. 2. 3 样品紫外可见光吸收光谱的测定

样品紫外可见光吸收光谱的测量波长范围为 $300\text{—}700\text{nm}$, 分辨率为 0.1nm , 波长精度为 $\pm0.3\text{nm}$ 。在室温下测定。

2. 2. 4 样品的 X 射线衍射测定

样品的 X 射线衍射实验测量的角度范围为 $35^\circ\text{—}45^\circ$, 测角准确度小于 0.1° , 测角重复性小于 0.005° 。铜靶波长为 0.154051nm 。

2. 2. 5 二波耦合实验测定

二波耦合实验光路如图 1 所示, 氦氖激光器作为光源, 输出功率为 10mW , 输出的光, 经分束器分束后, 分为一束参考光, 一束信号光, 二者光强相等, 之间夹角为 $2\theta=25^\circ$, 当晶体内光栅建立后, 挡掉信号光, 测量参考光在信号光透射方向的衍射光强, 以及信号光的透射光强, 两光强之比定义为衍射效率。

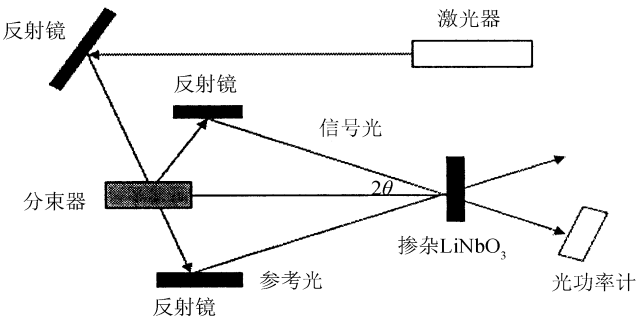


图 1 二波耦合实验光路图

3 结果与讨论

3.1 $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}:\text{Cu}$ 的红外吸收光谱

由于在拉制 LiNbO_3 时, 空气中的 H^+ 混进晶体后, 占据 Li^+ 位, 并处于氧平面 $\text{O}-\text{O}$ 键之间。铌酸锂晶体的 3482cm^{-1} 处的吸收峰是与本征缺陷周围的 OH^- 振动相关^[7]。按照锂空位缺陷结构模型, 铌酸锂的本征缺陷为锂空位和反位铌, 一个反位铌与相邻四周 4 个锂空位构成一个缺陷基团, 而 3482cm^{-1} 的 OH^- 吸收峰为 H^+ 占据锂位后与反位铌构成 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}-\text{OH}_{\text{Li}}$ 中的拉伸振动。

3 种不同掺杂浓度的 $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}:\text{Cu}$ 的红外吸收光谱如图 2—3 所示。不同浓度的红外吸收光谱与同成分的纯 LiNbO_3 的是一样的, 都是在 3482cm^{-1} 处出现吸收峰, 表明, 无论掺 Cu^{2+} 和 Ce^{3+} 的浓度多大, 都难对红外吸收光谱位置产生影响。由于掺杂量较少, 在测量范围 $4000-2800\text{cm}^{-1}$ 内, 除 OH^- 在 3482cm^{-1} 处有吸收以外, 其他的位置基本保持为一条直线。根据锂空位模型, 同成分铌酸锂中存在大量的反位铌和锂空位缺陷, 在晶体中掺入 Cu^{2+} 及 Ce^{3+} 后, 占位机制有: (1) 取代正常晶格的 Li^+ ; (2) 取代反位铌 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$; (3) 取代 Li^+ 及 Nb^{5+} , 根据能量最小的原理, Cu^{2+} 及 Ce^{3+} 取代反位铌 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 是一个优先过程, 但也普遍存在取代正常的 Li^+ 。由于掺杂浓度较少, 吸收峰位置仍处于 3482cm^{-1} 处, 表明, 晶体的缺陷基团仍为纯铌酸锂的 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}-\text{OH}_{\text{Li}}-3\text{V}_{\text{Li}}$ 拉伸振动吸收。

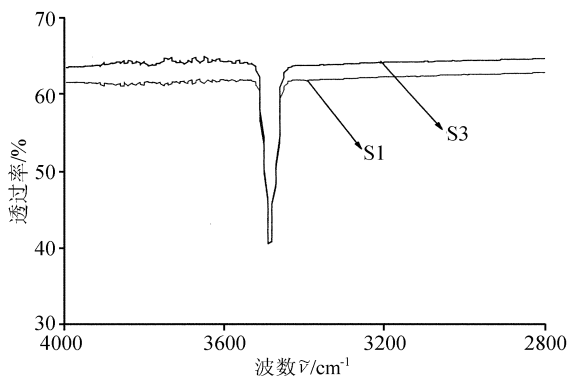


图 2 S1 和 S3 的红外吸收光谱

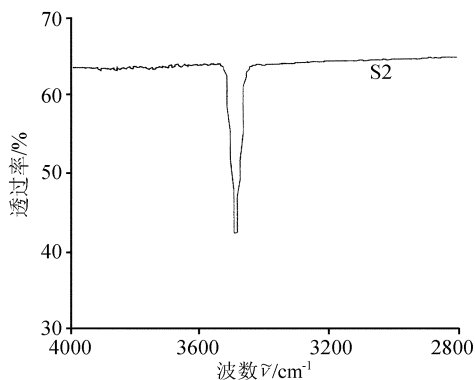


图 3 S2 的红外吸收光谱

3.2 $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}:\text{Cu}$ 的紫外可见光吸收谱

测得的掺杂晶体紫外可见光吸收光谱如图 4 所示, 从 3 个样品的紫外可见光谱可知, 在吸收边下降之前, 有一个小的吸收边下降沿, 位置约在 370nm 附近, 对应的能级是 3.25eV , 由于 Cu 杂质的能级深度为 3.3eV , Ce 杂质的能级深度为 3.2eV , 因此, 光子能量刚好是把电子从铜和铈原子激发到导带, 同时光子能量被吸收, 光透过率降低, 形成一个吸收边。此吸收边下降的幅度与掺杂的离子及浓度有密切的关系。浓度较大时, 下降的幅度较陡。

掺杂晶体试样的紫外可见光吸收边位置也会随着掺杂量增加而向长波方向红移。当掺杂量很少时, 吸收边的位置约在 360nm 处, 当 Cu^{2+} 和 Ce^{3+} 增加时, 发生明显的红移, 样品 S1 和 S2, 吸收边在 360nm 处, 是否是主要由 Cu^{2+} 决定, 待于进一步的研究。

掺杂离子在晶体中取代正常的锂位, 铌位和反位铌^[8], 暂不考虑 Ce^{3+} 的极化, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的极化能力为 $6.87/8.56$, Li^+ 的极化能力为 2.49 , Nb^{5+} 的极化能力为 44.8 。 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的极化能力小于 Nb^{5+} , 而大于 Li^+ 的极化能力, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 进入铌酸锂占据正常锂位, 另一方面, 由于 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的极化能力大于 Li^+ 的极化能力, 导致 O^{2-} 的极化度增加, 电子云增大, 电子从 O^{2-} 的 $2p$ 到 Nb^{5+} 的 $4d$ 轨道跃迁所需的能量降低, 便产生吸收边红移。但掺杂量增大到一定程度时, 铜离子正常取代锂离子

子的倾向变小,红移幅度基本不再变化。

3.3 LiNbO₃:Ce:Cu 的 X 射线衍射谱

晶体样品的 X 射线衍射满足的布拉格公式为^[9]:

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{1}$$

式中: n ——整数; d ——晶面间距; θ ——布拉格角,要产生衍射,入射线与晶面的交角,必须满足布拉格公式。S1 和 S3 样品的 X 射线衍射图如图 5—6 所示。晶面指数为(006),S3 的衍射峰值位置为 38.950°,半峰值宽度为 0.5°;样品 S1 的衍射峰位置为 38.975°,半峰值宽度为 0.7°;在测量误差内,两者的衍射值位置基本相同,通过布拉格公式计算,得到晶面的晶格常数为 0.230nm。对于同一仪器,衍射峰半峰值宽度与晶体试样的缺陷的密度有直接的关系。缺陷密度大,晶格畸变大,衍射半峰值宽度变宽。纯铌酸锂晶体存在大量的本征缺陷,Cu⁺/Cu²⁺ 及 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 的掺杂,占据正常 Li⁺ 及反位 Nb⁵⁺,晶体的相对缺陷密度小,半峰值宽度变小。如果缺陷密度消失,半峰值宽度接近为零。当局部有缺陷时,晶面产生变形,局部受到拉伸时间距变大。

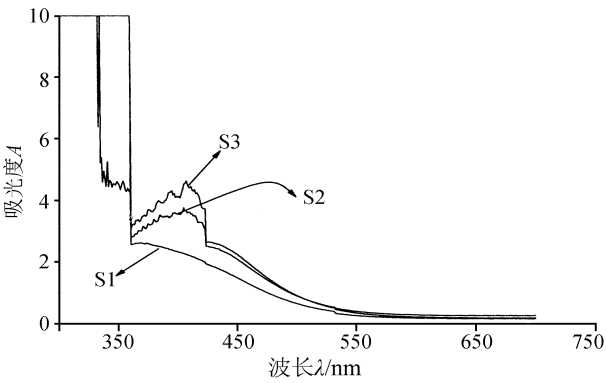


图 4 S1、S2 和 S3 的紫外可见光吸收光谱

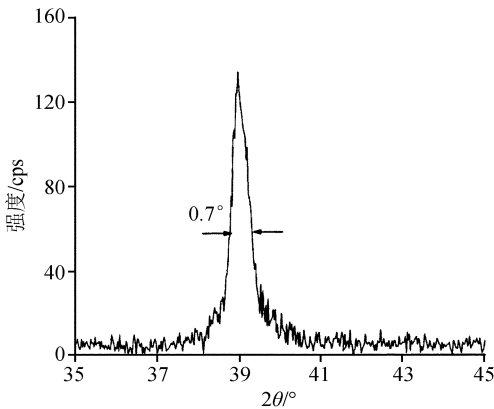


图 5 S1 的 X 衍射光谱

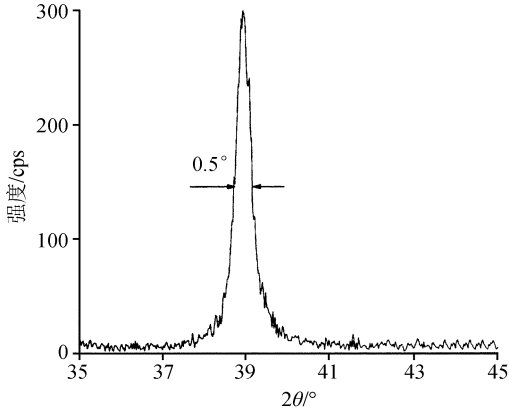


图 6 S3 的 X 衍射光谱

3.4 LiNbO₃:Ce:Cu 的衍射效率

S3 样品的生长态衍射效率与时间的关系如图 7 所示,生长态的最大衍射效率为 2.04%,达到最大衍射效率的时间为 130s。晶片的氧化是在空气环境状态下,在 780℃ 的高温下进行退火处理,由于 Cu 离子有两种离子,正 1 价和正 2 价,低价的铜离子充当施主杂质,高价的铜离子充当受主杂质,另外还有铈离子,也是有正 3 价和正 4 价,它们之间的相对浓度大小决定了晶体的光折变性能和衍射效率的最大值,氧化处理就是通过化学反应,改变晶体内部高价和低价离子之间的相对浓度,从而改变晶体的光折变性能和衍射效率。S3 氧化态的衍射效率如图 8 所示,随着时间的增加,衍射效率先增加,而后,随着时间的增加而下降,最大衍射效率为 4.95%,达到最大衍射效率的时间为 1460s。

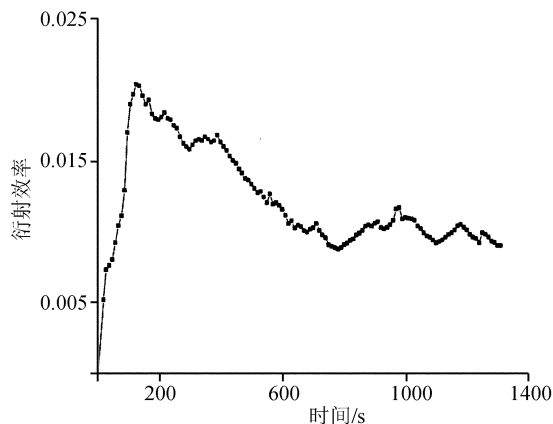


图7 S3 生长态衍射效率与时间的关系

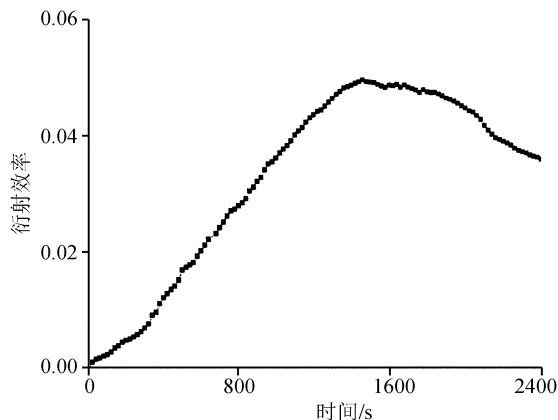


图8 S3 氧化态衍射效率与时间的关系

4 结论

对不同浓度的双掺杂 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ 晶体, 测试其红外吸收光谱, 紫外可见光吸收光谱和 X 射线衍射光谱, 掺杂相对浓度较高时, 紫外吸收向长波方向红移, X 射线半峰值宽度变小。分别测试掺杂晶体在生长态和氧化态时的衍射效率, 氧化态的衍射效率比生长态衍射效率高, 但响应时间较长, 适合作为信息存储材料。

参考文献

- [1] Psaltis D, Mok F H. Holographic Memories[J]. *Sci. Am.*, 1995, **273**(5): 70—76.
- [2] Adibi A, Buse K, Psaltis D. Multiplexing Holograms in $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Mn}$ Crystals[J]. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(10): 652—654.
- [3] Zhao J, Wang J G, Liu G D. Multiplexing Nonvolatile Holograms in $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Cu}$ Crystals[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2003, **20**(3): 377—378.
- [4] Ren L Y, Liu L R, Liu D A *et al.* Dynamic Characteristics of Holographic Recording and Fixing in $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ Crystal[J]. *Opt. Commun.*, 2004, **238**(4—6): 363—369.
- [5] Xu Y H, Xu W S, Xu S W *et al.* Effect of Li/Nb Ratio on Growth and Photorefractive Properties of $\text{Ce} : \text{Fe} : \text{LiNbO}_3$ Crystal[J]. *Opt. Mater.*, 2003, **23**(1—2): 305.
- [6] 郑威, 桂强, 徐玉恒等. $\text{Ce} : \text{Fe} : \text{LiNbO}_3$ 晶体的生长和光子性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2007, **36**(2): 314—318.
- [7] 徐悟生, 许士文, 李宣东等. In 离子在掺杂 LiNbO_3 晶体中的占位研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, **32**(5): 603—607.
- [8] 李克安. 分析化学教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- [9] 方惠群, 于俊生, 史坚等. 仪器分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

Optical Properties of Double-Doped $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ Crystal

FU Yun-Liang PAN Meng-Mei

(College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, P. R China)

Abstract Three different concentrations of doubled-doped $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ crystal were grown by Czochralski method. Infrared absorption, ultraviolet visible absorption and X-ray diffraction spectra of the doubled-doped crystals were tested, the results showed that red shift of UV absorption edge was found toward the long-wave direction, and half-peak width of X-ray spectrum peak became small, when doped relative concentration was high. The diffraction efficiency of doubled-doped crystal in growing state and oxidation state were measured, the diffraction efficiency in oxidation state was high than in growth state, but response time was longer.

Key words Double-Doped $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Cu}$ Crystal; Optical Properties; Absorption Spectrum