

Ti:Fe:LiNbO₃ 晶体的生长及其光折变性能的研究*

董 斌 徐良瑛 束碧云 肖 兵

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

采用熔体提拉法生长了不同掺杂浓度的 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体. 研究了掺杂杂质离子浓度变化对晶体光折变性能的影响, 测定了晶体经热化学还原处理前后的透射谱. 用 ESR 方法证实, 未经还原处理时, Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体中 Ti 离子以 Ti⁴⁺ 形式存在. 与 Fe: LiNbO₃ 和 Ti: LiNbO₃ 相比, Ti、Fe 复合掺杂, 通过电荷补偿效应, 使未经还原处理的晶体中 Fe²⁺ 增加, 从而使光吸收增强; 可以通过改变 Ti、Fe 掺杂浓度的方法来控制晶体中 Fe²⁺ 离子的浓度, 达到控制并改善晶体光折变性能的目的. 本文还对 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体的全息性能进行了研究, 测得 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体响应时间缩短, 衍射效率高达 90% 以上. Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体是一种优质的光折变材料.

关 键 词 Ti: Fe: LiNbO₃, 提拉法晶体生长, 透射谱, 衍射效率, 光折变效应

分 类 号 O 78

1 引言

铌酸锂 (LiNbO₃, 简称 LN) 晶体属三方晶系、3m 点群的铁电晶体, 熔点 1253°C, 是最早发现具有光折变效应的材料. 掺铁 LiNbO₃ 晶体作为全息记录材料已获得广泛的应用.

1980 年, A.M.Glass 等人^[1]报道了对 Ti: LiNbO₃ 波导管光吸收损失及光致折射率变化的研究, 文中认为: 与未掺杂的 LiNbO₃ 晶体相比, Ti: LiNbO₃ 晶体的光折变灵敏度并未提高, Ti 离子在 LiNbO₃ 中仅以 Ti⁴⁺ 形式存在. 1987 年, Gericke 等人^[2]认为: Glass 等人的结论仅在 Ti 掺杂浓度较低时适用, 对 Ti 掺杂浓度较高的情况, 不能排除 Ti 离子直接参与光折变作用的可能性. 1993 年, Victor leyva 等人^[3]报道: Fe:Ti: KTN 与 Fe: KTN 及 Ti: KTN 相比, 光吸收增加, 光折变灵敏度提高.

本文采用熔体提拉法生长了不同掺杂浓度的 Ti:Fe: LN 晶体, 研究了晶体中杂质离子浓度变化及不同热化学还原处理条件对晶体光吸收性能的影响, 并对晶体全息存储性能进行了研究.

2 晶体生长及样品加工

采用熔体提拉法生长了宏观完整的四颗不同掺杂浓度的 Ti:Fe: LN 晶体. 晶体原料 Li₂CO₃ 和 Nb₂O₅ 纯度均为 99.99%, 原料组份为同成分比 (Li/Nb=0.946). 样品编号及掺杂浓度如表 1 所示.

* 1997-05-19 收到初稿, 1997-06-23 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (69577021)

表 1 样品编号及掺杂浓度

Table 1 Samples number and dopant concentration

Samples	Ti ion concentration/mol%	Fe ion concentration/mol%
0 [#]	0.2	0.01
1 [#]	0.2	0.05
2 [#]	1.5	0.05
3 [#]	1.5	0.1

表 1 中: 0[#]、1[#] 中 Ti 离子掺杂浓度相同; 2[#]、3[#] 中 Ti 的掺杂浓度相同; 1[#]、2[#] 中 Fe 的掺杂量相同。

采用提拉法生长晶体. 单晶炉型号为 TDK-36AZ, 发热体为硅碳棒, 采用浮称法控制等径, 温控仪为 DWT-702.

选用 <001> 方向的纯 LiNbO₃ 籽晶, 晶体的生长条件为: 拉速 2.5mm/h, 转速 16rpm.

经过退火、极化处理, 将晶体加工成 15×2×20mm(*x*、*y*、*z* 轴方向长度分别为: 15、2、20mm) 的样品, *y* 面通光, 通光长度为 2mm, 两个通光面光检抛光.

3 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体的透射谱

测量透射谱用 Perkin-Elmer UV 265 光谱仪, 波长范围是 300~900nm.

图 1 中, 曲线 0、1、2、3 分别是 0[#]、1[#]、2[#]、3[#]LiNbO₃:Ti:Fe 晶体样品未经还原处理时室温下的透射谱.

图 2(a) 中曲线 F、F' 分别是 LiNbO₃:Fe (Fe: 0.05mol%) 经 Ar 气氛、900°C 还原处理前后的透射谱^[4]. 图 2(b) 中曲线 D 是 Ti: LiNbO₃(Ti: 2.5mol%) 未经还原处理时的透射谱^[5].

在图 1 的四条曲线中, 在 420~640nm 范围内, 均出现了一个宽吸收带. 这个宽吸收带是由 Fe²⁺ 的吸收形成的^[6].

图 1 中的曲线 1 与图 2(a) 中的曲线 F 及图 2(b) 中的曲线 D 相比较, 有较大的差异. 很明显, 图 1 中曲线 1 的形状更类似于图 2(a) 的 F', 而图 2(a) 的 F' 是 Fe: LN(Fe: 0.05mol%) 样品经 Ar 气氛、900°C 还原处理后测得的透过率曲线.

1[#]、2[#] 晶体 Fe 的掺杂浓度相同, 1[#] 样品 Ti 的掺杂浓度为 0.2mol%, 2[#] 样品 Ti 的掺杂浓度为 1.5mol%.

比较图 1 中的曲线 1 与 2 发现: 420~640nm 范围内的吸收, 2 略高于 1, 这个差别可认为是掺入 Ti 离子浓度不同的结果; 而通过顺磁共振实验的测定, 在未经还原处理的样品中, 并未发现 Ti³⁺ 存在, 因此, 若认为 Ti 离子直接参与光吸收作用, 即 $Ti^{3+} + h\nu \rightarrow Ti^{4+} +$

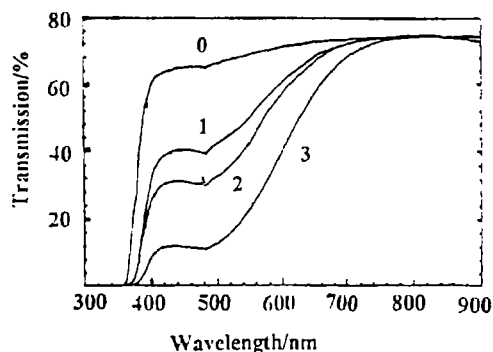


图 1 0[#]、1[#]、2[#]、3[#]LiNbO₃:Ti:Fe 晶体未经还原处理时室温下的透射谱

Fig. 1 Optical transmission spectra of untreated Ti: Fe: LiNbO₃ samples 0[#], 1[#], 2[#], 3[#] at room temperature

e 似与实验结果不符. 一个较合理的解释是: 由于 Ti 的掺杂, Ti 离子和 Fe 离子分别占据阳离子的位置, 形成电荷补偿, 由于电荷补偿的需要, 晶体中 Fe^{2+} 浓度增加, 或者说提高

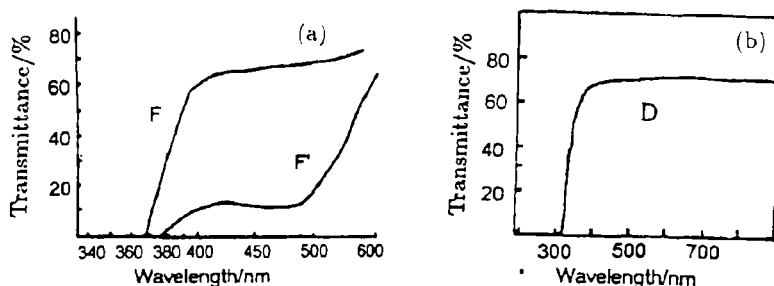


图 2 (a). $\text{LiNbO}_3 : 0.05\text{mol}\% \text{Fe}$; (b). $\text{LiNbO}_3 : 2.5\text{mol}\% \text{Ti}$ 样品室温下的透射光谱

Fig. 2 Optical transmission spectra at R.T of (a). $\text{LiNbO}_3 : 0.05\text{mol}\% \text{Fe}$ and (b). $\text{LiNbO}_3 : 2.5\text{mol}\% \text{Ti}$

F : $\text{LiNbO}_3 : 0.05\text{mol}\% \text{Fe}$ as grown in air, F' : $\text{LiNbO}_3 : 0.05\text{mol}\% \text{Fe}$ treated at 900°C for 9h under Ar gas (1L/min), D : $\text{LiNbO}_3 : 2.5\text{mol}\% \text{Ti}$ as grown in air

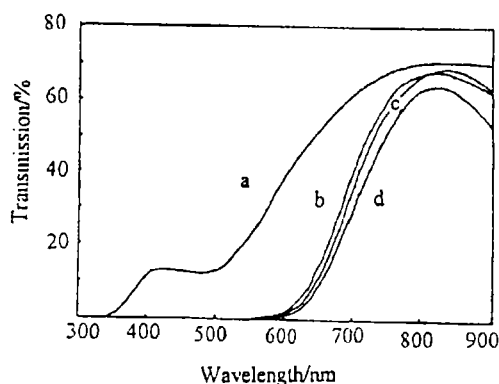


图 3 $\text{LiNbO}_3 : \text{Ti} : \text{Fe}$ 晶体经 Ar、 900°C 、9h 还原处理后的透射谱

Fig.3 Optical transmission spectrum of Ti: Fe: LiNbO_3 samples treated at 900°C for 9h under Ar gas(1L/min) at R. T.

“红移”, 420~640nm 范围内的吸收也大幅度增加. 这些结果都说明: (1) 未还原样品 420~640nm 的吸收带是 Fe^{2+} 的吸收造成的, 随着 Fe^{2+} 浓度的增加, 这个范围的吸收明显增加. (2) 在未经还原处理的 Ti: Fe: LiNbO_3 晶体中, Ti 离子本身并不直接参与光吸收, Fe 离子的吸收起主要作用. (3) Ti 的掺入通过电荷补偿作用, 使样品中 Fe^{2+} 浓度增加, 因而使样品的吸收增加.

我们对样品进行了热化学还原处理, 并测量了还原处理后的透射谱. 还原处理条件为: 通 Ar 气 (1L/min), 加热至 900°C , 保温 9h.

了 $C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$ 的值, 因而使样品的吸收增强. 这个观点与 [2] 中观点一致. 2# 晶体中 Ti 的掺杂浓度高, 有更多 Ti^{4+} 离子参加电荷补偿作用, 使样品中有更多的 Fe^{2+} , 因此 420~640nm 的吸收比曲线 1 增加. 并且这个结论与 [6] 中认为 Fe: LiNbO_3 中 21500cm^{-1} (约 465nm) 处的吸收与 Fe^{2+} 浓度成正比的结论相符. 1#、2# 中 Ti 离子浓度相差较大, 但吸收谱的差别却相对较小, 其中原因可能是只有部分 Ti 离子参加电荷补偿作用.

比较图 1 的曲线 0、1, 很明显, 随着 Fe 浓度的提高, 1# 晶体的吸收边 (355nm) 略向长波方向移动, 且 420~640nm 范围内的吸收因 Fe^{2+} 浓度的提高而大幅度增加. 比较图 1 中曲线 2、3 可获得相同的结论: 2#、3# 中 Ti 浓度相同, 3# 中 Fe 浓度是 2# 的两倍; 曲线 3 的吸收边位置较曲线 2

图 3 曲线 a、b、c、d 分别是 0[#]、1[#]、2[#]、3[#] 号晶体样品经 Ar 气、900°C、9h 还原处理后,测得的透射谱.与未经还原处理时的透射谱相比,晶体的吸收边均向长波方向移动,并且在相同波长处透过率的值也均下降(吸收增加).其原因是,经过还原处理后, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, 光吸收中心增多,致使光吸收大为增加.

4 Ti: Fe: LiNbO₃ 的顺磁共振谱线

图 4、5 分别是 2[#] 晶体样品经 Ar 气氛、900°C、9h 还原前后,室温下的电子顺磁共振谱. 2[#] 晶体的掺杂浓度是 Ti: 1.5mol%, Fe: 0.05mol%.

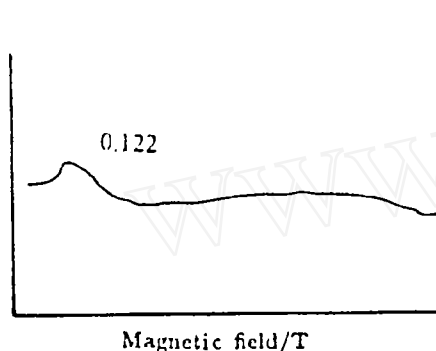


图 4 未经还原处理时 1[#]LN 晶体样品 (Fe: 0.05mol%, Ti: 1.5mol%) 室温下的 ESR 谱
Fig. 4 ESR spectrum obtained from Ti: Fe: LiNbO₃ crystal (Fe: 0.05mol%, Ti: 1.5mol%) before reduction treatment, at R. T.

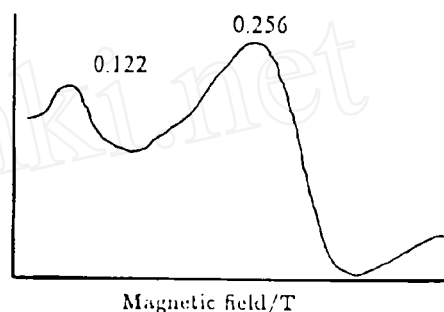


图 5 2[#] 晶体样品 (Fe: 0.05mol%, Ti: 1.5mol%) 经过 Ar, 900°C, 9h 还原处理后,室温下的 ESR 谱
Fig. 5 ESR spectrum obtained from Ti: Fe: LiNbO₃ crystal (Fe: 0.05mol%, Ti: 1.5mol%) after reduction at 900°C under Ar gas(1L/min), at R. T.

尽管样品中 Ti 的掺杂浓度较高,但未经还原处理时的 ESR 谱(图 3)中,只在 0.122T 处发现 Fe^{3+} 的信号;样品经过还原处理后, ESR 谱(图 4)中除了 Fe^{3+} 的信号之外,还在 0.256T 处发现了一个较强的信号,这是 Ti^{3+} 离子的 ESR 信号.

实验结果进一步证实了本文的假设:未经还原处理的 Ti: Fe: LiNbO₃ 中, Ti 以 Ti^{4+} 的形式存在,并不直接参加光吸收作用,但 Ti 的掺入使 Fe^{2+} 的浓度提高,从而增加了光吸收.

经还原处理后, Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} .

5 晶体全息存储性能的测试

5.1 衍射效率

衍射效率是全息存储的重要参数之一,高的衍射效率可使记录的图象读出得更清晰完整.纯位相型体积全息的衍射效率可表示为:

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta_0}\right) \quad (1)$$

其中 θ_0 为出射光波的衍射角, d 为样品厚度, α 为样品对波长为 λ 的光的吸收系数.

本文采用二波耦合实验测试 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体的衍射效率 η . 实际测量时 η 被定义为衍射光强与光栅不存在时的透射光强之比. 设光束 I_{20} 的透射光强为 I_2 , 其衍射光强为 I'_2 , 则衍射效率 $\eta A\% = I'_2/I_2 \times 100\%$, 测试光路图如图 5 所示.

测试条件: 晶片厚度 $\delta = 2.0\text{mm}$, 光源为 He-Ne 激光, $\lambda = 632.8\text{nm}$, 功率为 30mW . 泵浦光光束直径 $D = 2.0\text{mm}$, 信号光光束直径 $d = 2.0\text{mm}$. 分束镜的分光率为 1 : 2, $I_{10} = 0.318\text{W/cm}^2$, $I_{20} = 0.637\text{W/cm}^2$. 两光束夹角 $2\theta = 0^\circ$.

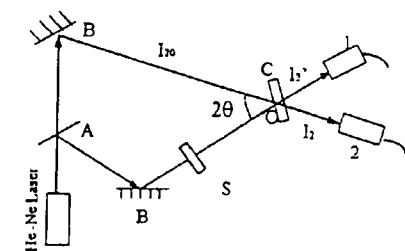


图 6 二波耦合光路图

Fig.6 The light path of two-wave couple.

A-Splitter; B-Mirror; S-Shutter; C-Crystal; 1, 2-Silicon optical-electric cell

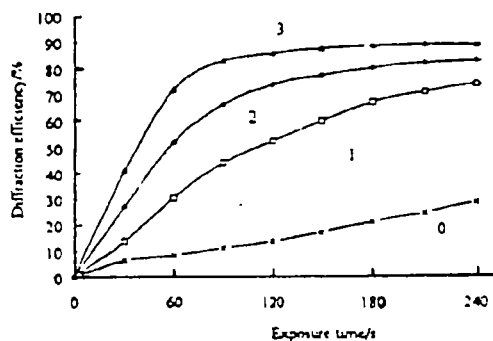


图 7 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体的二波耦合衍射效率
Fig.7 Two-wave couple diffraction efficiency of Ti: Fe: LiNbO₃ crystals

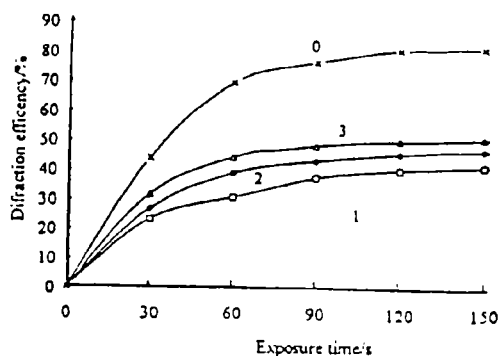


图 8 经过 Ar, 900°C, 9h 还原处理后 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体的二波耦合衍射效率
Fig.8 Two-wave couple diffraction efficiency of Ti: Fe: LiNbO₃ crystals after reduction treatment at 900°C for 9h under Ar gas(1L/min)

图 7 是 Ti: Fe: LiNbO₃ 未经还原处理时, 衍射效率随曝光时间变化的曲线.

在研究 Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体的全息性能时, 最关心的问题之一是晶体在某一特定波长下的吸收, 这个吸收源于 Fe²⁺ 离子(满陷阱). Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 离子在晶格中可分别充当电子施主和陷阱, 在光照下发生电子的电离和俘获: $\text{Fe}^{2+} + h\nu \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e$, 从而形成空间电荷场并产生光折变效应. 所以 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 两种价态离子的浓度比值决定着晶体的全息存储性能. 如果晶体的吸收太少, 则没有足够的能量产生自由载流子; 相反, 如果吸收过大, 也不能得到好的全息性能.

实践证明, 当净吸收(取决于 Fe²⁺ 离子的浓度和晶体的厚度)约为 67% 或稍少时, 将获得较好的全息存储性能^[7]. 观察图 1 中未经还原处理的四个晶体样品在 $\lambda = 632.8\text{nm}$ 处的吸收, 从大到小顺序依次为 3#(52%)、2#(40%)、1#(36%)、0#(30%), 其中 3# 的吸收率较

接近理想的吸收率 67%，其饱和衍射效率高达 92.29%. 2[#]、1[#] 晶体的饱和衍射效率分别为 86.05%、74.42%.

实验结果证明：Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体具有优良的光折变性能. 可以不用还原处理而通过改变 Ti、Fe 离子掺杂浓度的方法来控制晶体中 Fe²⁺ 的浓度，从而达到控制并改善晶体全息存储性能的目的.

图 8 是 Ti: Fe: LiNbO₃ 经过 Ar、900℃、9h 还原处理后衍射效率随时间变化的曲线.

经过还原处理后，F³⁺ → Fe²⁺，Ti⁴⁺ → Ti³⁺，晶体中空陷阱浓度大幅度提高，吸收猛烈增加. 从图 3 中可以看到，经过还原处理后 0[#] 样品在 λ=632.8nm 处的吸收约为 60%，在此波长下测得饱和衍射效率高达 80% 以上. 其它几个样品在此波长的吸收过于强烈，透过光很弱，衍射效率也显著降低. 或许改用波长较长的光进行测量，能得到较好的结果.

5.2 响应时间

响应时间被定义为从光照时开始，直到衍射效率 η 达到饱和值的 1-e⁻¹ 所需的时间. 表 2、3 中列出了 Ti: Fe: LiNbO₃ 样品在还原处理前后的响应时间.

表 2 未经还原处理时 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体的响应时间
Table 2 Response time for Ti: Fe: LiNbO₃ before reduction treatment

Sample number	0	1	2	3
Response time/s	280	99	64	45

与 LiNbO₃: Fe(0.05mol%) 的响应时间 300s 相比 [8]，响应时间大为缩短.

表 3 经 Ar、900℃、9h 还原处理的 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体的响应时间
Table 3 Response time for Ti: Fe: LiNbO₃ crystal after reduction treatment of 900℃/9h

Sample	0	1	2	3
Response time/s	37	24	22	18

光折变效应的产生离不开光生载流子的运动. 晶体经过还原处理后，Fe³⁺ → Fe²⁺，Ti⁴⁺ → Ti³⁺，产生大量的自由载流子，并使晶体的光电导增加，建立空间电荷场的时间缩短，因此光折变响应时间缩短.

6 结论

未经还原处理的 Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体中，钛离子和铁离子分别占据阳离子格位，形成电荷补偿，增加了晶体中 Fe²⁺ 的浓度，导致晶体的响应时间缩短，并获得了很高的衍射效率. 通过改变 Ti、Fe 离子掺杂浓度的方法，可控制晶体中 Fe²⁺ 离子的浓度，从而控制晶体的光折变性能. Ti: Fe: LiNbO₃ 晶体是一种新型优质的光折变材料.

参 考 文 献

- 1 Glass A M, *et al. Applied Optics*, 1980, **19** (2): 276-281
- 2 Gerickc, *et al. Applied Physics B*, 1987, **44**: 155-160
- 3 Victor Legva, *et al. Optics letters*, 1993, **18** (12): 959-961
- 4 He X M, Fang X L, Zhu Y N, *et al. Prog. Crystal Growth and Char*, 1985, **11**: 207-218
- 5 刘建成等 (LIU Jian-Cheng *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (4): 391-398
- 6 Clark M G, *et al. J. Chem. Phys*, 1973, **59** (12): 6209-6214
- 7 vonder Linde D, Glass A M. *Appl. Phys*, 1971, **8**: 85-89
- 8 王家昌、李铭华、许克彬、徐怀方. 光子学报, 1996, **25** (5): 403-406

Growth and Photorefractive Effect of Ti and Fe Co-doped LiNbO₃ Crystal

DONG Bin XU Liang-Ying SHU Bi-Yun XIAO Bing

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Ti and Fe co-doped LiNbO₃ crystals were grown from the melt by Czochralski method. The influence of different doping concentration on photorefractive effect was studied, the optical transmission spectra before and after reduction treatment were measured too. It was confirmed by ESR method that Ti ion exists in untreated Ti: Fe: LiNbO₃ crystals in the form of Ti⁴⁺. It was supposed that the Fe²⁺ concentrations increase in untreated Ti: Fe: LiNbO₃ crystal due to charge compensation effect. Without reduction treatment, the concentration of Fe²⁺ in crystals can be controlled by Ti doping. The diffraction efficiency, which can be high up to over 90.00%, was also measured by using two-wave coupling technique. Ti: Fe: LiNbO₃ crystal is a good new photorefractive material.

Key words Ti: Fe: LiNbO₃ crystal, crystal pulling, transmission spectrum, diffraction efficiency, photorefraction