

多种新型掺杂铌酸锂晶体的 生长和光学性能研究

代 丽 著



科学出版社

多种新型掺杂铈酸锂晶体的 生长和光学性能研究

代 丽 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

铌酸锂晶体是集电光、声光、非线性光学等性能于一身的一种人工晶体材料,本书以多种新型掺杂铌酸锂晶体为研究对象,以铁系列的光折变性能和镱系列的稀土发光性能为主题,总结了作者近五年来在新型掺杂铌酸锂晶体的制备和光学性能方面的最新研究成果,尤其是镱钛系列双掺杂铌酸锂晶体的光学性能。

本书可供在材料科学、物理和化学领域中从事晶体制备或掺杂离子光学性能研究的科技工作者、高等院校相关专业教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

多种新型掺杂铌酸锂晶体的生长和光学性能研究/代丽著. —北京:科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-049475-7

I. ①多… II. ①代… III. ①晶体生长-研究②晶体-光学性质-研究
IV. ①078②0734

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 179911 号

责任编辑:任加林 / 责任校对:王万红
责任印制:吕春珉 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 7 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2016 年 7 月第一次印刷 印张: 15 3/4

字数: 307 000

定价: 62.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换 <骏杰>)

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303

前 言

铌酸锂晶体具有优良的电光效应和非线性光学效应,是一种应用广泛的多功能晶体。这种晶体物理、化学、机械性能稳定,耐高温、耐腐蚀、易加工,并且生长的原料价格低廉;它的居里温度高,从室温到居里温度的范围内无相变,并且不易发生退极化现象,可以反复使用。而铌酸锂晶体又因掺杂不同的离子而具备多种优异的光学特性备受人们青睐。多种掺杂铌酸锂晶体恰恰是结合了铌酸锂晶体的非线性、抗光损伤离子的特性和稀土离子的上转换特性,成为了研究者们重点研究对象,一直是国内外持续的研究热点。

目前,铌酸锂晶体在离子占位和应用方面有待继续探讨。近些年作者对新型多掺杂铌酸锂晶体进行了大量的研究,主要集中在以下几个方面:①单掺杂铌酸锂晶体的生长、缺陷结构及占位研究;②双掺杂铌酸锂晶体的生长、缺陷结构及占位研究;③三掺杂铌酸锂晶体的生长、缺陷结构及占位研究;④单掺杂铌酸锂晶体的光折变性能;⑤双掺杂铌酸锂晶体的光折变性能;⑥三掺杂铌酸锂晶体的光折变性能;⑦双掺杂铌酸锂晶体的抗光损伤性能;⑧三掺杂铌酸锂晶体的抗光损伤性能;⑨稀土掺杂铌酸锂晶体的上转换发光性能。本书系统地阐述了新型多掺杂铌酸锂晶体的生长、缺陷结构和光学性能,以及它们之间的密切关系,将掺杂离子的特性和铌酸锂晶体的应用有机结合,具有广泛的应用前景。本书共分为六章:第一章是绪论,第二章是多种新型掺杂铌酸锂晶体的生长,第三章是多种新型掺杂铌酸锂晶体的缺陷结构,第四章是多种新型掺杂铌酸锂晶体的光折变性能,第五章是多种新型掺杂铌酸锂晶体的抗光散射性能,第六章是多种新型掺杂铌酸锂晶体的存储性能。

本书由哈尔滨理工大学代丽撰写。本书在写作和出版过程中得到下

列项目的支持：①国家自然科学基金（编号：51301055）；②黑龙江省自然科学基金（编号：QC2015061）；③国家博士后特别资助项目（编号：2015T80365）；④黑龙江省博士后特别资助项目（编号：LBH-TZ0614）；⑤哈尔滨科技创新人才项目（编号：2015RQQXJ045）；⑥黑龙江省教育厅面上项目（编号：12531098）；⑦山东大学晶体材料实验室开放课题项目（编号：KF1409）；⑧哈尔滨理工大学青年拔尖人才项目。

由于作者水平有限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 铌酸锂晶体概述	1
1.1.1 同成分铌酸锂晶体	1
1.1.2 近化学计量比铌酸锂晶体	2
1.1.3 铌酸锂晶体的结构	4
1.1.4 铌酸锂晶体的性质	4
1.1.5 铌酸锂晶体的本征缺陷	5
1.1.6 铌酸锂晶体的能级结构	7
1.1.7 铌酸锂晶体的非本征缺陷	8
1.2 掺杂离子的特性	10
1.2.1 光折变离子	11
1.2.2 抗光致散射离子	15
1.2.3 稀土离子	18
参考文献	23
第二章 多种新型掺杂铌酸锂晶体的生长	27
2.1 掺杂离子的特性	28
2.1.1 离子的选择	28
2.1.2 掺杂离子极化能力的分析	28
2.1.3 掺杂离子的阈值浓度	30
2.2 晶体的生长	31
2.2.1 晶体生长步骤	31
2.2.2 晶体生长的工艺参数	34
2.3 抗光损伤元素与铁掺杂铌酸锂晶体的生长	40
2.4 抗光损伤元素与镱掺杂铌酸锂晶体的生长	44
2.5 抗光损伤元素与钬掺杂铌酸锂晶体的生长	47
2.6 晶体的后期处理	50
2.6.1 晶体的极化	51
2.6.2 晶体的加工	52
参考文献	54

第三章 多种新型掺杂铌酸锂晶体的缺陷结构	55
3.1 分凝测试	55
3.1.1 Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体中掺杂离子的分凝系数	56
3.1.2 Zr:Fe:LiNbO ₃ 晶体中掺杂离子的分凝系数	58
3.1.3 Mg(Zr/Hf):Yb:Ho:LiNbO ₃ 晶体中掺杂离子的分凝系数	60
3.2 红外吸收光谱测试	64
3.2.1 Mg:Ce:Fe:LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	66
3.2.2 钆系 LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	68
3.2.3 Zr:Mn:Fe:LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	72
3.2.4 Zr:Fe:LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	74
3.2.5 In:Ce:Mn:LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	75
3.2.6 In:Yb:Tm:LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	77
3.2.7 Mg:Yb:Ho:LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	78
3.2.8 Hf:Er:LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	80
3.2.9 Mg:Er:LiNbO ₃ 晶体的红外光谱分析	83
3.3 紫外-可见吸收光谱	85
3.3.1 Mg:Ce:Fe:LiNbO ₃ 晶体的紫外-可见吸收光谱	87
3.3.2 钆系 LiNbO ₃ 晶体的紫外-可见吸收光谱	90
3.3.3 Zr:Mn:Fe:LiNbO ₃ 晶体的紫外-可见吸收光谱	93
3.3.4 Zr:Fe:LiNbO ₃ 晶体紫外-可见吸收光谱	95
3.3.5 In:Yb:Tm:LiNbO ₃ 晶体紫外-可见吸收光谱	96
3.3.6 In:Yb:Ho:LiNbO ₃ 晶体紫外-可见吸收光谱	98
3.3.7 Hf:Er:LiNbO ₃ 晶体的紫外-可见吸收光谱	101
3.3.8 Mg:Er:LiNbO ₃ 晶体的紫外-可见吸收光谱	104
3.4 X 射线衍射	106
3.4.1 Mg:Ce:Fe:LiNbO ₃ 晶体的 X 射线衍射分析	108
3.4.2 钆系 LiNbO ₃ 晶体的 X 射线衍射分析	112
3.4.3 Zr:Mn:Fe:LiNbO ₃ 晶体的 X 射线衍射光谱分析	116
3.4.4 Zr:Fe:LiNbO ₃ 晶体的 X 射线衍射光谱分析	119
3.4.5 Mg:Yb:Ho:LiNbO ₃ 晶体的 X 射线衍射光谱分析	121
3.4.6 Hf:Er:LiNbO ₃ 晶体的 X 射线衍射光谱分析	124
3.5 光学均匀性	127
3.6 上转换光谱测试	129
3.6.1 In:Yb:Ho:LiNbO ₃ 上转换发光性能	129

3.6.2 Mg:Er:LiNbO ₃ 上转换发光性能	133
参考文献	138
第四章 多种新型掺杂铌酸锂晶体的光折变性能	141
4.1 光折变效应的物理基础	145
4.1.1 光折变效应的过程	145
4.1.2 载流子运输模型	146
4.1.3 光折变动力学方程	150
4.2 光折变性能主要参数	154
4.2.1 衍射效率	155
4.2.2 时间常数	155
4.2.3 光电导	156
4.2.4 灵敏度	157
4.2.5 动态范围	157
4.3 Zr:Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的光折变性能主要参数	158
4.3.1 Ru/Fe 比值对晶体光折变性能的影响	159
4.3.2 记录光波长对晶体光折变性能的影响	161
4.3.3 Zr 掺杂浓度对晶体光折变性能的影响	163
4.3.4 Li/Nb 比对晶体光折变性能的影响	166
4.3.5 氧化处理对晶体光折变性能的影响	169
4.4 Zn(Mg):Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的光折变性能	170
4.4.1 Zn(Mg):Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的光折变性能测试	170
4.4.2 不同波长的激光对 Zn(Mg):Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的光折变性能影响	172
4.5 Zr:Fe:LiNbO ₃ 晶体的光折变性能	175
4.5.1 衍射效率的测量	175
4.5.2 衍射效率随角度的变化关系	176
4.5.3 光激载流子类型的判断	176
4.5.4 锂铌比变化对光折变性能的影响	178
4.5.5 光强变化对晶体光折变性能的影响	181
4.5.6 指数增益系数的研究	181
4.6 Mg:Ce:Fe:LiNbO ₃ 晶体的光折变性能	184
4.6.1 光折变性能的测试	184
4.6.2 指数增益系数的测试	186
4.7 Zr:Mn:Fe:LiNbO ₃ 晶体的光折变性能	189
参考文献	190

第五章 多种新型掺杂铌酸锂晶体的抗光散射性能	192
5.1 抗光散射能力测试原理	193
5.1.1 透射光斑畸变测试晶体的光致光散射	193
5.1.2 曝光能量流测试晶体的光致光散射	196
5.2 透射光斑畸变法研究掺杂铌酸锂晶体的抗光散射能力	199
5.2.1 Mg:Ce:Fe:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	199
5.2.2 Mg(Zn):Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	200
5.2.3 Zr:Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	201
5.2.4 Zr:Mn:Fe:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	203
5.2.5 Zr:Fe:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	205
5.2.6 Mg:Yb:Ho:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	206
5.2.7 Hf:Er:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	207
5.2.8 Mg:Er:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	210
5.3 曝光能量流法研究掺杂铌酸锂晶体的抗光散射能力	213
5.3.1 Mg(Zn):Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	213
5.3.2 Zr:Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	216
5.3.3 Zr:Fe:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	221
5.3.4 Mg:Yb:Ho:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	223
5.3.5 Hf(Zr):Yb:Ho:LiNbO ₃ 晶体的抗光散射性能	225
参考文献	230
第六章 多种新型掺杂铌酸锂晶体的存储性能	232
6.1 Mg:Ce:Fe:LiNbO ₃ 晶体的存储性能	235
6.2 Zn(Mg):Ru:Fe:LiNbO ₃ 晶体的存储性能	236
6.3 Zr:Mn:Fe:LiNbO ₃ 晶体的存储性能	240
参考文献	244

第一章 绪 论

铌酸锂 (LiNbO_3 , 缩写 LN) 晶体是一种集电光、声光、非线性光学等性能于一身的人工晶体材料。这种晶体物理、化学、机械性能稳定, 耐高温、耐腐蚀、易加工, 并且生长的原料价格低廉; 它的居里温度 (T_c) 高, 从室温到居里温度的范围内无相变, 并且不易发生退极化现象, 可以反复使用; 另外在 LiNbO_3 晶体中掺入不同种类的离子, 晶体就会表现出多种特殊性能, 可用作光波导放大器、倍频转换器、光存储介质等^[1]。因此对 LiNbO_3 晶体及掺杂 LiNbO_3 晶体性能的研究一直是国内外持续的热点。

获取适合的存储介质材料对实现体全息存储器实用化至关重要。光学体全息存储材料需要具备高灵敏度、高衍射效率、低散射噪声及材料本身的稳定性等。目前存储介质材料可分为无机材料 (光折变晶体) 和有机材料 (光聚合物) 两类。有机聚合物材料的优点是信息存储快并且保存时间长, 但是聚合物在受热等条件下会收缩老化的缺点制约了它的实际应用。无机晶体材料可以通过掺杂、后处理、调节掺杂离子浓度等方式来改进晶体的性能, 使其满足应用的需要。因此无机光折变晶体仍是目前体全息存储器的首选介质材料。在所有光折变晶体中, 铌酸锂晶体是一种最有前途的晶体材料。

1.1 铌酸锂晶体概述

1.1.1 同成分铌酸锂晶体

在 LiNbO_3 晶体中, Li^+ 和 Nb^{5+} 所处的晶格环境和半径相似, 而 $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ 的键能大于 $\text{Li}^+-\text{O}^{2-}$ 键, 因此 LiNbO_3 晶体会偏离化学计量比。

从相图中（图 1.1）看 LiNbO_3 晶体存在固溶体范围，晶体中的 Li 浓度大概在 $44\text{mol}\% \sim 50\text{mol}\%$ 。改变熔体的 Li/Nb 比，晶体中的 Li 浓度也会相应变化，熔点也会随之改变。采用提拉法（Czochralski method）生长晶体时，为了保证熔体和晶体的组分一致避免分凝现象，获得高光学质量的单晶，通常选择固液同成分点生长晶体。关于铌酸锂晶体的同成分分配比，不同的研究者因为采用的原料及生长条件不同经常得出不同的数值，其变化范围一般在 $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = (48.3 \sim 48.6) / (51.7 \sim 51.4)$ 。经过多年的实践，目前大家比较认可的结果是 $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 48.4/51.6$ 。

同成分的最大优势是晶体的组分均匀，目前国际上最大的铌酸锂晶体生产厂家 Crystal Technology Inc. 生产的 3in ($1\text{in} = 2.54\text{cm}$) 铌酸锂晶体中 $[\text{Li}_2\text{O}]$ 的含量已经可以控制在摩尔分数 0.01% 以内。均匀的组分减小了晶体生长的难度，提高了晶体的光学质量，使得大尺寸光学级铌酸锂晶体的生长成为可能。目前 3in 光学级铌酸锂晶体的生长已经步入了产业化，并已经有了 5in 铌酸锂晶体的生产报道。

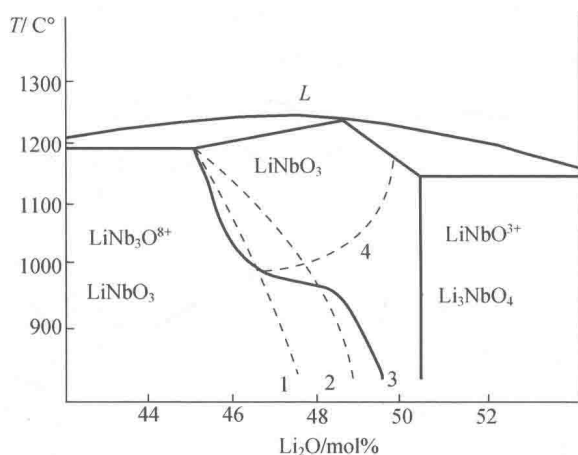


图 1.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元体系相图 11

1、2、3 分别为 1968 年、1972 年和 1974 年测定；4. 由顺电相向铁电相转变

1.1.2 近化学计量比铌酸锂晶体

大量的研究表明铌酸锂晶体的诸多物理性能与其本征缺陷有着密

切的关系,当组分接近化学计量比时,诸多物理性能尤其是光学性能有了很大程度的提高,如:

1) 当组分接近化学计量比时,铌酸锂晶体中的本征缺陷浓度显著减小,紫外吸收边向短波方向移动,如图 1.2 所示,OH⁻红外吸收峰也向短波方向移动,高能部分的吸收强度逐渐变小,并且吸收峰明显变窄^[2]。

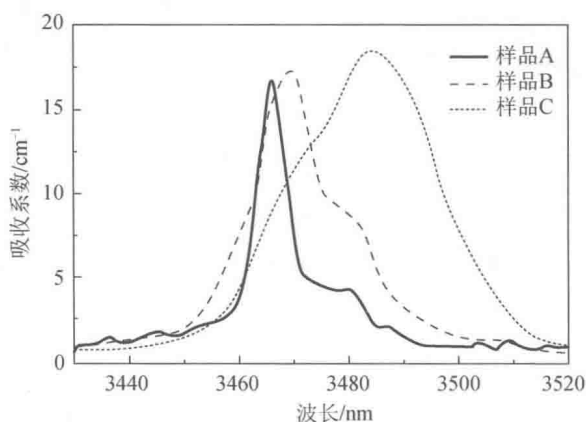


图 1.2 不同锂铌比的铌酸锂晶体的 OH⁻红外吸收谱^[2]

样品 A. [Li]/[Li+Nb]=49.8mol%; 样品 B. [Li]/[Li+Nb]=49.6mol%; 样品 C. [Li]/[Li+Nb]=48.4mol%

2) 利用提拉法生长得到的近化学计量比晶体即为单畴结构,无需在高温下进行极化处理,这样不仅简化了晶体的生长工艺,同时也避免了极化过程中可能会引入的新缺陷和极化电场造成的杂质分布不均。

3) 近化学计量比铌酸锂晶体在低光强下 ($1\text{W}/\text{cm}^2$) 的光折变灵敏度和光致折射率改变比纯同成分晶体提高了一个数量级以上^[3],其二波定态耦合系数比同成分掺杂晶体增加了两倍,而其吸收系数却远低于同成分掺杂晶体。

4) 在近化学计量比铌酸锂晶体中可实现连续激光强度照射下的双色光栅的写入,实现光栅的非破坏读出,这为铌酸锂晶体在光学海量存储方面的应用开辟了新的途径。

5) 近化学计量比铌酸锂晶体具有更高的电光系数。

1.1.3 铌酸锂晶体的结构

铌酸锂晶体是无色透明晶体，属三方晶系，室温下为铁电相，高温时（通常在 1000℃ 以上，与晶体的组分和掺杂离子浓度有关）会发生铁电相-顺电相转变。LiNbO₃ 晶体为类钙钛矿结构，可看作是由氧原子的畸变六角紧密堆积形成的三种氧八面体，如图 1.3（a）所示。

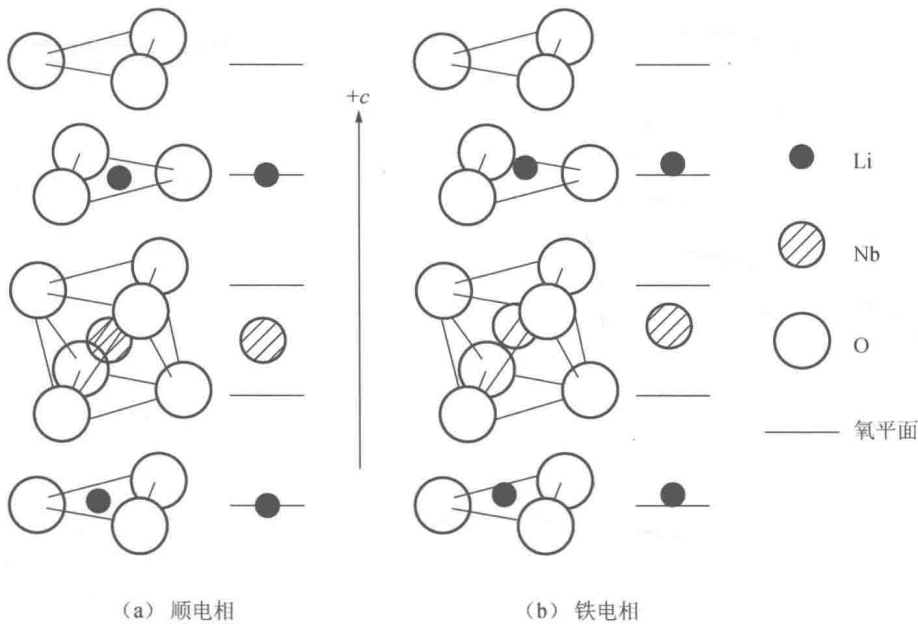


图 1.3 铌酸锂晶体结构示意图

1.1.4 铌酸锂晶体的性质

理想的情况下六角堆积最紧密，形成正八面体。但实际上，该八面体是畸变的，而且[LiO₆]和[NbO₆]八面体畸变的程度不同。顺电相时，Li 位于氧三角形平面内，Nb 位于两层氧平面之间，即氧八面体中心，无自发极化。转变为铁电相后，晶格发生畸变，Li 和 Nb 都有一小段位移，Li 沿着晶体的+c 轴移动 0.071nm，Nb 移动约 0.026nm，这样 Li 进入两层氧平面之间，而 Nb 也偏离氧八面体中心，由此晶格产生畸变^[4]。

铌酸锂是无色或略带黄绿色的透明晶体，在室温条件下对潮湿的环

境不敏感，化学性质相对稳定。它是应用广泛的固体材料之一，用来实现制备器件，这要求必须选择合适的生长方法和最佳的生长工艺参数，并且符合应用要求的设备来保证晶体优良的质量和光学性能的均匀性。铌酸锂晶体的基本性质总结见表 1.1^[5]。

表 1.1 铌酸锂晶体的基本性质^[3]

熔点	约 1260℃
密度	$4.70\times10^3\text{kg/ m}^3$
晶格结构	三角晶系，3 <i>m</i> 点群
单晶的生长方法	提拉法
硬度	5Mohs
锂铌比	非化学计量比，6%Li 缺乏
铁电性	居里温度 $T_c=1150^\circ\text{C}$
	自发极化
	P_s (RT) 约 96C/ m^2
透过区	VIS/NearIR (350nm~5μm)
光学一致性	单轴对称， <i>c</i> 轴
折射率	$n_o=2.286$ ， $n_e=2.203$ (632.8nm)
光学效应	声光
	电光
	二级非线性
	体光压效应
	光损伤-光折变效应

1.1.5 铌酸锂晶体的本征缺陷

商用的 LiNbO₃ 晶体为了获得大尺寸的晶体和保证质量，都是采用固液同成分配比的熔体生长的。这样就导致了晶体中 Li 的缺少，形成了本征缺陷。由于晶体的结构对其性能会产生很大的影响，因此人们对于 LiNbO₃ 晶体的本征缺陷做了大量的研究工作，提出了以下几种有代表性的模型^[6~9]。

1. 氧空位模型

氧空位模型是指同成分 LiNbO_3 晶体中存在氧空位，补偿由于缺少 Li 而形成部分空位。然而其后对 LiNbO_3 晶体密度的测量否定了这一假设，现在普遍认为即使 LiNbO_3 晶体中存在少量氧空位也不是主要的缺陷。

2. 铌空位模型

铌空位模型认为 LiNbO_3 晶体中没有氧空位，缺少的 Li 会由 Nb 占据，形成一种特殊的结构本征缺陷反位铌 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$)，同时 Nb 位产生一定数量的铌空位 (V_{Nb}^5) 来平衡电荷。该模型一度被广泛采用。但经过精确计算后发现该模型中铌空位和反位铌的数量分别达到 4mol%和 5mol%以上，这从能量的角度看是不合适的。

3. 锂空位模型

锂空位模型的基本观点是非化学计量比 LiNbO_3 晶体中不存在氧空位或者铌空位，Li 的缺少造成一定的锂空位 (V_{Li}^-)，同时一部分 Nb 进入 Li 位形成反位铌 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) (数量为 1mol%左右) 实现电荷平衡。此时晶体的化学式可以用 $[\text{Li}_{1-5x}\text{V}_{4x}\text{Nb}_x]\text{NbO}_3$ 表示。该模型比铌空位模型的提出更早，但直到经过中子衍射、核磁共振等测试验证后锂空位模型才被大多数研究者接受。时至今日，锂空位模型可以很好的解释 LiNbO_3 晶体中的大多数实验现象，因此该模型是目前研究 LiNbO_3 晶体结构和掺杂离子占位的基础。三种模型中缺陷基团对比见表 1.2。

表 1.2 纯 LiNbO_3 晶体缺陷模型对比

模型	锂空位	氧空位	铌空位	反位铌
氧空位模型	√	√	—	—
铌空位模型	—	—	√	√
锂空位模型	√	—	—	√

4. 钛铁矿结构

钛铁矿结构的思想是在正常的铌酸锂晶格中, Li 和 Nb 的排列顺序沿+c 方向可表示为 $\text{LiNb}\square\text{LiNb}\square\text{LiNb}\square\text{LiNb}\square\text{LiNb}\square$, 其中 $\square$ 表示晶格中的空位。而钛铁矿铌酸锂的排列顺序为 $\text{LiNb}\square\text{NbLi}\square\text{LiNb}\square\text{NbLi}\square$, 这样正常晶格中的 $\text{LiNb}\square\text{NbLiVNb}\square\text{LiNb}$ 在钛铁矿晶格中就变为 $\text{LiNb}\square\text{NbVLi}\square\text{LiNb}\square$, 它们的出现使高电荷补偿的复合缺陷结构 $[(\text{NbLi})^{4+}(\text{VNb})^5]$ 变成了简单的 1 价锂空位。然而到目前为止, 还没有在正常的铌酸锂晶体结构中发现钛铁矿晶体结构的试验报道。

1.1.6 铌酸锂晶体的能级结构

LiNbO_3 晶体中, 有氧的 2p 能级形成满价带, 而最底层空导带是铌离子的 d 轨道。也就是说, 导带和价带之间的间隙直接受 Nb—O 键的键合强度影响, 这个间隙即为 LiNbO_3 晶体的禁带宽度。刘思敏^[10]等人通过大量的研究工作发现, LiNbO_3 晶体的直接能隙大约为 3.8eV, 晶体的吸收在 3.8eV 以上时大多以直接跃迁为主, 而在 3.8eV 以下时多为间接跃迁。通常情况下, LiNbO_3 晶体都为非理想配比(即非化学计量比), 这会导致本征缺陷数量的差异, 从而影响 Nb—O 键合强度, 在吸收光谱上表现为本征吸收边的紫移或红移。随后刘思敏等人又发现在同成分点附近 LiNbO_3 晶体的吸收边会发生紫移^[11]。他们认为同成分 LiNbO_3 晶体的 Nb—O 键强强于其他组分的晶体, 即同成分 LiNbO_3 晶体更稳定。

极化子(polaron)是晶体中的载流子与周围的离子通过声子耦合作用所形成的一种准粒子。Schirmer 等人^[12]在 LiNbO_3 晶体的 ESR 谱中发现了表征 Nb^{4+} 离子的 10 线超精细结构, 而且该超精细结构具有轴向对称性, 由此证明了 Nb^{4+} 小极化子的存在。小极化子是由占据 Li 位的 Nb^{5+} 离子捕获一个电子形成的。随后 Faust^[13]在高掺 Mg 的 LiNbO_3 晶体 ESR 谱发现 10 线超精细结构消失, 证明了小极化子的形成与反位铌有关。Ketchum^[14]发现了纯 LiNbO_3 晶体中对应小极化子的吸收在 1.6eV (约为

760nm)。同时,还发现了另一个位于 2.5eV 的宽幅吸收带。他认为这是由一个处于 Li 位的 Nb 离子与一个处于正常格位的 Nb 离子分别捕获一个电子后形成的一种复合集团,即 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}$, 称为双极化子。显然,在适当的辐照条件下小极化子和双极化子可以分解或俘获电子,因此在 LiNbO_3 晶体中这两种极化子可以作为光折变中心。

另外, Akhmadullin 报道了^[15]吸收位于 3.5eV 附近的四极化子,这个集团是由两个双极化子构成的。由于这种极化子在能级中的位置较深且数量较少,因而在仅有可见光照射时对晶体的光学性能影响相对比较小。最近,阎文博等人^[16]对不同 Li/Nb 的未掺杂 LiNbO_3 晶体光折变性能研究发现,随着晶体中 Li/Nb 比的增大,会发生四极化子—双极化子—小极化子的转变。

1.1.7 铌酸锂晶体的非本征缺陷

LiNbO_3 晶体众多丰富多彩的性能和广泛的应用领域与其掺杂元素密不可分。 LiNbO_3 晶体独特的结构使得很多金属离子可以掺入晶体中,因而对新型掺杂 LiNbO_3 晶体性能的探索一直以来都是各国研究人员关注的热点。

1. H 离子在 LiNbO_3 晶体中的占位

LiNbO_3 晶体中的氢离子通常不是人为掺杂的,而是由于原料和生长的气氛中含有微量的水汽,水汽的氢会少量进入晶体中,并且与晶体中的在晶体中的氧形成 OH^- , 这种现象在氧化物晶体在生长过程中都会存在。Kasemir 等人^[17]发现纯 LiNbO_3 晶体在 3480cm^{-1} 附近有一吸收峰,由这个吸收峰可以计算出 OH^- 离子的浓度,并且 LiNbO_3 晶体中的 Li/Nb 比变化和掺杂都会影响 OH^- 吸收峰的位置。这样 OH^- 红外光谱成为分析 LiNbO_3 晶体组分和结构的工具之一。Kovacs^[18]通过对 LiNbO_3 晶体 OH^- 红外光谱的研究发现 Li/Nb 比接近 1 的 LiNbO_3 晶体中 OH^- 吸收峰存在 3 个峰位,分别位于 3466cm^{-1} 、 3481cm^{-1} 、 3490cm^{-1} 。同成分 LiNbO_3