

Ca²⁺ 掺杂铌酸锶钡晶体的光折射变化特性研究^{*}

高成勇¹⁾ 夏海瑞^{1)†} 徐建强¹⁾ 司书春¹⁾ 张怀金²⁾ 王继杨²⁾ 宋化龙²⁾

1) 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

2) 山东大学晶体材料研究所, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2006 年 11 月 16 日收到 2007 年 1 月 11 日收到修改稿)

基于 Ca²⁺ 掺杂铌酸锶钡晶体的透射特性, 探讨了 Ca²⁺ 在晶体中的电子行为机制, 分析了 Ca²⁺ 掺杂而引起的光致折射率变化特性. 采用 Michelson 干涉装置测得了样品折射率随时间变化的特性曲线. 实验结果分析表明, 适当的 Ca²⁺ 掺杂可以有效改善铌酸锶钡晶体的光折射特性.

关键词: Ca²⁺, 铌酸锶钡, 透射率, 光折变

PACC: 4270, 6170, 0760H

1. 引 言

潜在的光折变晶体材料在非线性光学领域具有广泛的应用, 如在光学共轭、光学信息处理、图像放大、光学计算、光学共振腔、惯性导航器件以及光学全息记忆等方面的应用. 钨青铜结构的铌酸锶钡 (Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆, 简记为 SBN) 晶体是一种优良的光电晶体^[1,2], 虽然该晶体具有较低的居里温度, 在室温条件下或在晶体加工处理过程中很容易引起晶体的退化, 但是 SBN 晶体内部含有大量的结构空位, 在其生长的过程中可以通过不同的阳离子掺杂改善其光折变特性^[3-8]. 钨青铜结构主要指四方(或正交)结构, 通常四方晶系的一个晶胞中含有 4 个十五配位体的 A1 位置(五元环), 2 个十二配位体的 A2 位置(四元环), 4 个九配位体的 C 位置(三元环). Nb-O 八面体因所处位置对称性不同而有 B1, B2 两种, B1 有 2 个, B2 有 8 个, 同时每个晶胞有 30 个氧原子. A1, A2 和 C 位间隙可以填充不同价态的阳离子, 从而形成各种钨青铜结构的化合物. 当 6 个 A1, A2 位置未全部为阳离子填充且 C 位置全空时, 称为未充满型结构; 当 6 个 A1, A2 位置全部为阳离子填充而 C 位置全空时, 称为充满型结构; 当 6 个 A1, A2 位置与 4 个 C 位置均为阳离子填充时, 称为完全充满型结构. 钨青铜结构晶体的结构填

充式可以写为(A₁)₆(A₂)₂(C)₄Nb₁₀O₃₀, 属于 4mm 点群对称结构. 这预示着该类型晶体的电光张量不为零. 如 SBN60(x = 0.60) 的主电光系数 γ₃₃ 达到 420 pm/V, 且在室温条件下不发生相变^[8,9]. Ca²⁺ 掺杂 SBN 晶体分子填充式为 (Ca_{0.28}Ba_{0.72})_x(Sr_{0.60}Ba_{0.40})_{1-x}Nb₂O₆(CSBN). 其中 Ca²⁺ 在 A1 位部分取代 Ba²⁺, 具有未充满型的钨青铜结构. 本研究主要目的在于分析由于 Ca²⁺ 掺杂而引起的透射特性变化以及由此影响晶体光折射特性的变化.

2. 材料制备及结构数据

CSBN 系列晶体是由山东大学晶体材料研究所利用多晶料采用固相反应合成的. 晶体生长所用原料均以高纯(99.99%)的 CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃ 和 Nb₂O₅ 为原料, 按一定的化学计量比称取, 混合均匀, 压块后放入铂坩锅中, 在 1000 °C 左右烧结 10 h, 使 CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃ 分解为 CaO, SrO, BaO 和 CO₂ (逸出). 然后将烧结料重新研磨、混匀, 压块后在 1100 °C 烧结 12 h, 通过两步烧结法生成组分均一的 CSBN 多晶料. 利用提拉法生长 CSBN 单晶. 在 N₂ 气氛下, 将固相反应得到的多晶料置于钨坩锅中, 加热化料. 全熔后在 1600 °C 左右恒温 1 h, 使熔体进一步均匀, 清除熔体表面的微晶颗粒. 然后缓慢降温, 当温度略高于熔点(100 °C)时下入籽晶, 使其稍稍

^{*} 山东省自然科学基金(批准号: Y2006G09)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: hrxia@sdu.edu.cn

熔化,以保证籽晶与熔体接触的端面有一层新的原子面.待籽晶开始生长后,以慢速提拉并收细籽晶,直至 1—2 mm.然后启动降温程序进行缓慢放肩.放肩结束后采用等径生长方法以适当的提拉速度生长晶体.当晶体达到所需长度时,升温约 150 °C,并在此温度下保持一段时间后将晶体提出熔体液面,设置程序缓慢降至室温(降温速度为 5—10 °C/h).为了获得更好的晶体光学特性,把生长的晶体放入铂坩埚内,在退火炉中以 30 °C/h 速度升温至 1150 °C,保温 20—30 h,然后以 25 °C/h 的速度降至室温.根据不同的原料配比,可获得如下三种型号的晶体: CSBN25($x = 0.25$), CSBN50($x = 0.50$), CSBN75($x = 0.75$).用日本理光 D/max-rA 型 X 射线粉末衍射仪进行粉末衍射试验.粉末衍射数据分析表明,掺杂后的 SBN 和未掺杂的 SBN 具有相似的衍射峰,属于 4mm 点群对称结构,三种晶体的晶格参数分别为 CSBN25: $a = b = 1.2568 \pm 0.0001$ nm, $c = 0.3946 \pm 0.0001$ nm; CSBN50: $a = b = 1.2462 \pm 0.0001$ nm, $c = 0.3960 \pm 0.0001$ nm; CSBN75: $a = b = 1.2551 \pm 0.0001$ nm, $c = 0.3954 \pm 0.0001$ nm.

利用西安交通大学电子材料研究室制造的高温介电温谱测试仪,测试了 CSBN 晶体的居里点,CSBN25 为 128 °C,CSBN50 为 180 °C,CSBN75 为 211 °C.可见 Ca^{2+} 掺杂后晶体的居里点都远高于 SBN.

本研究中使用的晶体样品分别是沿 a 轴、 b 轴、 c 轴切割的,采用光学抛光后属无色透明的立方体单晶.晶体样品尺寸均为 3.43 mm × 4.62 mm × 5.76 mm.

3. CSBN 的透射特性

满足化学计量的 CSBN 样品的 C 位是空位, A 位的空位率是 1/12. Ca^{2+} 掺杂于 $A1$ 位部分取代 Ba^{2+} .在大多数情况下 Ca^{2+} 在晶体中是以氧化物的形态存在,其本身不能电离或俘获电荷.

样品的透过率测量采用的设备是日立 340 型记录式分光光度计,扫描时间为 6 min(190—850 nm),狭缝宽为 2 mm,入射光平行于 c 轴.三种样品的透过率曲线如图 1 所示.由图 1 可以看出:从 396—768 nm,由于 Ca^{2+} 掺杂加强了对该波段的吸收(CSBN25 尤为明显)并且在红光波段(675 nm 附近)出现了一个新的吸收峰,相应深陷能级为 1.84 eV,

与未掺杂的 SBN 透过曲线相比较,CSBN 晶体的波长响应范围向红光和红外区扩展.

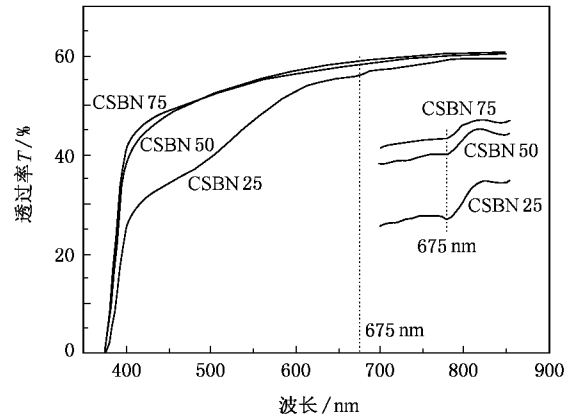


图 1 CSBN 晶体样品沿 c 轴方向的透过率曲线

钨青铜结构晶体属 ABO_3 型铁电晶体,氧的 2p 能级形成满价带,最低的空导带由过渡金属离子的 d 轨道形成.因而,SBN 晶体的带隙即吸收边的位置是由氧的 2p 电子到 Nb^{5+} 空 d 轨道的电荷转移跃迁能量决定的^[10].由于 Ca^{2+} 在红光波段产生吸收,这势必加强了 p-d 跃迁作用,间接地使晶体的光折变效应加强了,可以肯定,这其中必然涉及到了光子的能量从 Ca^{2+} 到 p/d 的复杂传递过程.一种可能的解释是当 Ca^{2+} 填充 $A1$ 位时,将形成 Ca-O 十二配体构型,晶体中会出现局部的电价不平衡.在晶体生长过程中,这种不平衡一般得不到完全补偿.通过分析可知,它们具有的对称操作可以推求其对称点群是 D_{4h} .再由特征标表示和配位场理论可知,部分 Ca^{2+} 外层电子精细结构分裂为 $4s4p^3P$,作为二价碱土金属原子的 Ca 在一定的条件下外层的 2 个价电子可以同时被激发.在图 2 中示出了 $3dn_f$ ($n \geq 4$) 各组态能级所在的区域(阴影部分).当 p 电子电离($n \rightarrow \infty$)这些能级收敛于 Ca II 的 3d 能级,值得指出的是,这类能级有些位于 Ca II 的 4s 能级之上不远处,处于该能级的原子受到光子的作用会释放出 1 个电子,而自己转到离子(Ca II)的 4s 态,多余的能量转换成了电子的动能^[11].

对于 Ca^{2+} 掺杂后晶体的光折变特性增强,是否可充当光折变效应中心的问题,美国的 Rakulije 等^[8]在研究 Ca^{2+} 掺杂的 Ce-SBN60 的吸收谱特性时,发现在谱线的 650 nm 中心处,附加了一个小的吸收带,从而使晶体在长波长范围较单掺的 Ce-SBN60 加强了吸收,由于 Ca^{2+} 的掺杂改善了 Ce-SBN60 的光

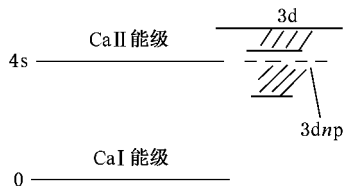
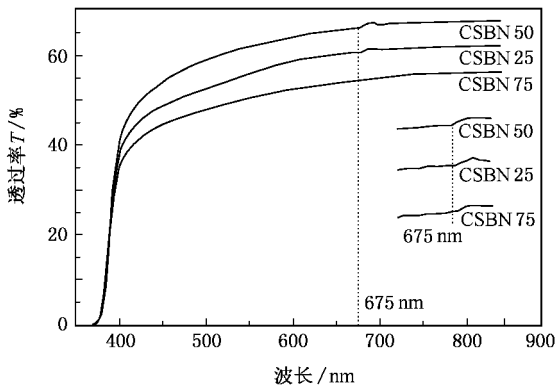


图2 Ca原子 3dnp 各组态能级

折变效应. 并且断定 Ca^{2+} 的吸收只是加强了晶体的光折变行为, 并未充当光折变效应的中心. 为此我们测量了 CSBN 沿 a 轴方向的透射谱, 如图 3 所示. 从透射曲线可以看出, 沿 a 轴方向的谱线与沿 c 轴方向的透射谱线存在较大的差异. 一是在波长为 396—768 nm 的区域吸收强度发生明显改变 (CSBN75 吸收最强). 二是以 675 nm 为中心的吸收带缩小. 由此可见, Ca^{2+} 掺杂虽然能够在一定的波长范围内加强了晶体的吸收, 可以增强晶体的光折变效应, 但 Ca^{2+} 不可能充当光折变效应的中心.

图3 CSBN 晶体样品沿 a 轴方向的透射率曲线

4. 光致折射率变化行为

传统的折射率变化的动态研究, 主要利用小孔探测器探测透射光的光强变化, 从而求得归一化的透射率, 归一化的透射率变化直接反映了晶体的吸收状况和透射光折射率的变化. 通过时检测光强的变化可描绘出折射率随时间变化的态势曲线^[12], 或者是通过测定特定波长的二波耦合增益系数测量晶体的光折变性能. 本研究主要是利用 Michelson 干涉条纹的变化, 不用检测激光光强, 就可实施测量晶体折射率的变化. 由于掺杂后的晶体加强了在 396—768 nm 的吸收, 本研究采用了波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光作为测试光源, 功率大于 5 mW. 测试中

将晶体置入 Michelson 干涉仪的移动臂上, He-Ne 激光沿 c 轴垂直入射, 照射到晶体上面的激光斑直径为 1 mm. 图 4 为该测量装置示意图.

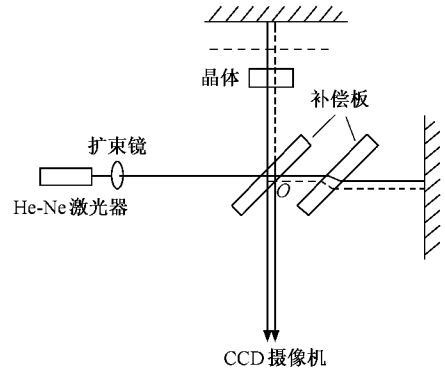


图4 折射率变化测量装置示意图

试验中, 我们共记录了 120 min 的等倾条纹干涉图样. 图 5 以 CSBN75 晶体为例示出了条纹干涉图样变化 1 个波长的干涉图形. 从图 5 可以看出, 由于光致折射率的变化, 干涉条纹随时间的变化被调制. 加入晶体 6 min 后条纹中心涌现一个暗斑, 8 min 后暗斑被扩大, 随后中心区域出现一个亮斑, 这说明条纹变化了半个波长. 25 min 以后整个条纹变化了一个波长. 随后在 90—120 min 记录时间内干涉条纹不再发生任何变化, 这说明折射率变化已经达到饱和.

根据 Michelson 干涉仪的工作原理, 条纹的变化可以通过移动臂的位置改变加以补偿. 由此可以确定出条纹变化量与臂长补偿量的关系.

$$\Delta\delta = (n - 1)d, \quad (1)$$

$$\Delta\delta_1 = 2\Delta L_1 + N\lambda. \quad (2)$$

(1) 式给出了激光垂直入射情况下, 光程差 $\Delta\delta$ 与折射率 n 及通光长度 (即晶体厚度 d) 之间的关系. (2) 式给出条纹变化数 N 与光程及臂长补偿量的关系. 结合 (1) (2) 两式可推导出折射率变化公式

$$\begin{aligned} \Delta n &= (n_1 - n_0) \\ &= \frac{\Delta L_1 - \Delta L_0}{d} \\ &= \frac{\Delta L}{d}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 ΔL 为臂长补偿量, n_0, n_1 分别为变化前后的折射率. 在本试验中我们并没有真实测出. 利用 (3) 式就可以计算出折射率随时间变化的量值. 表 1 列出了 CSBN75 晶体 Δn 随曝光时间的变化, 其中饱和时最大的折射率变化为 $|\Delta n_{\max}| = 0.74 \times 10^{-3}$. 图 6

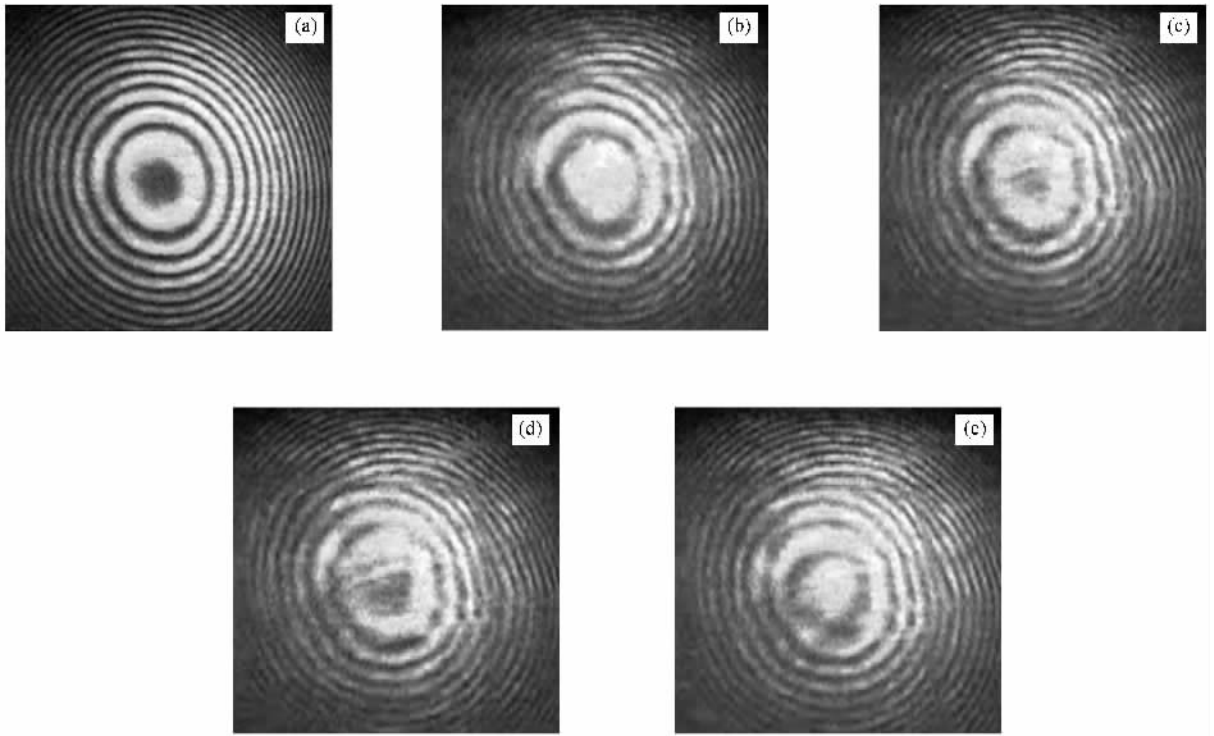


图 5 加入 CSBN75 晶体前后随时间变化的干涉条纹 (a)加入晶体前 (b)加入晶体后 (c)6 min 后 (d)8 min 后 (e)25 min 后

示出了 CSBN75 晶体样品 Δn 随时间的变化曲线.

从图 6 可以看出, Ca^{2+} 不同浓度的掺杂,对晶体折射率变化有着不同的影响.在激光波长为 632.8 nm 的情况下,CSBN25 的折射率呈现正的增长

趋势,即 $\Delta n > 0$,晶体表现为自聚焦的特性.CSBN75 的折射率呈现负的增长趋势,即 $\Delta n < 0$,晶体表现为自散焦的特性.而 CSBN50 的光致折射率变化呈现特殊的变化趋势,在 1min 前 CSBN50 的折射率呈现

表 1 Δn 随曝光时间的变化

时间/min	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$ \Delta n /10^{-3}$	0.053	0.15	0.21	0.29	0.35	0.39	0.42	0.44	0.49
时间/min	10	10.5	11.5	12.5	13.5	14.5	15.5	90	120
$ \Delta n /10^{-3}$	0.51	0.53	0.58	0.59	0.61	0.62	0.63	0.74	0.74

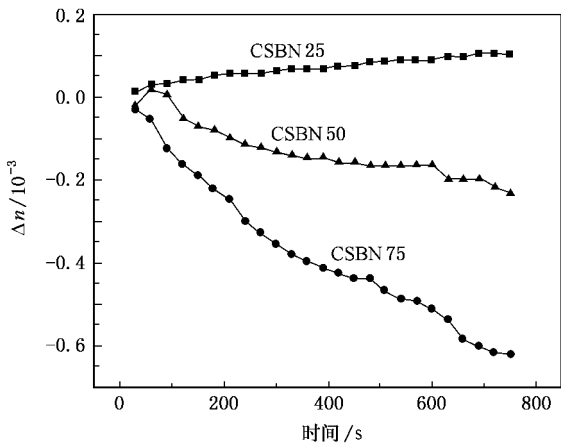


图 6 CSBN75 晶体样品 Δn 随时间的变化

正的增长趋势,即 $\Delta n > 0$,1 min 后 CSBN50 的折射率呈现负的增长趋势,即 $\Delta n < 0$,在 CSBN50 晶体中存在着自聚焦向自散焦的动态转化过程.

5. 结 论

综上所述, Ca^{2+} 掺杂使整个晶体的波长响应范围向红光和红外区扩展,加强了晶体的光折变效应,但 Ca^{2+} 并未充当 CSBN 晶体的光折变中心. Ca^{2+} 不同浓度的掺杂,导致晶体折射率呈现出不同的变化态势.试验结果及分析表明:适当的 Ca^{2+} 掺杂可以不同程度地改善 SBN 晶体的光折射特性.

- [1] Zhang T H , Lu Y Z , Kang H Z , Yang D P , Zheng J Y , Fang Z Y , Lou C B , Yang J , Yang H Z , Yin M R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4688 (in Chinese) [张天浩、路彦珍、康慧珍、杨大鹏、郑建亚、方哲宇、楼慈波、杨 嘉、杨会战、尹美荣 2005 物理学报 **54** 4688]
- [2] Xu Y H 1978 *Ferroelectric and Piezoelectric Materials* (Beijing : Science Press) p287 (in Chinese) [许煜寰 1978 铁电与压电材料 (北京 : 科学出版社) 第 287 页]
- [3] Zhao J L , Li Z W , Yang D X , Ma Y H 2004 *Chin. Phys.* **13** 1465
- [4] Zhao J L , Wang B , Wu J J , Yang D X , Kapphan S , Pankrath R 2001 *Chin. Phys.* **10** 739
- [5] Xia H R , Wang K X , Zhao B Y , Chen H C , Lü X L , Jiang Q Z , Sun P J , Hu L J 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 232 (in Chinese) [夏海瑞、王凯旋、赵壁英、陈焕鑫、吕新亮、姜全忠、孙培江、胡连军 1996 物理学报 **45** 232]
- [6] Xia H R , Wang C J , Chen H C , Lu X L 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1292
- [7] Xia H R , Yu H , Hu L J , Wang K X , Zhao B Y , Chen H C , Yang Z H 1996 *Acta Opt. Sin.* **16** 1510 (in Chinese) [夏海瑞、于慧、胡连军、王凯旋、赵壁英、陈焕鑫、杨兆荷 1996 光学学报 **16** 1510]
- [8] Rakulijc G A , Sayano K , Agranat A , Yariv A 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 1465
- [9] Jamieson P B , Abrahams S C , Bernstein J L 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 5048
- [10] DiDomenico M Jr , le Wemp S H 1969 *J. Appl. Phys.* **2** 720
- [11] Zheng L M 2000 *Atomic Physics* (Beijing : Peking University Press) pp91—95 (in Chinese) [郑乐民 2000 原子物理 (北京 : 北京大学出版社) 第 91—95 页]
- [12] Liu S M , Wang D Y , Zhao H E , Li Z B , Guo R , Lu Y , Huang C F , Gao Y M 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2761 (in Chinese) [刘思敏、汪大云、赵红娥、李祖斌、郭 儒、陆 猗、黄春福、高垣梅 2002 物理学报 **51** 2761]

Photorefractive properties of Ca^{2+} doped sodium barium niobate crystals *

Gao Cheng-Yong¹⁾ Xia Hai-Rui^{1)†} Xu Jian-Qiang¹⁾ Si Shu-Chun¹⁾ Zhang Huai-Jin²⁾
Wang Ji-Yang²⁾ Song Hua-Long²⁾

¹⁾ School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Crystal Materials , Institute of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 16 November 2006 ; revised manuscript received 11 January 2007)

Abstract

The electronic mechanism of Ca^{2+} doped sodium barium niobate crystals and the change in induced photorefractive properties are studied based on its transmission properties. Curves of the refractive index changing with time are plotted using Michelson interferometry. Experimental results show that proper Ca^{2+} doping in sodium barium niobate crystals can improve the photorefractive properties effectively.

Keywords : Ca^{2+} , sodium barium niobate , transmissivity , photorefraction

PACC : 4270 , 6170 , 0760H

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province , China (Grant No. Y2006G09).

† Corresponding author. E-mail : hrxia@sdu.edu.cn