

质子交换 LiNbO_3 晶体的光谱特性 与抗光折变机理的研究

张春平 商美茹 张光寅 吴仲康 温金珂 魏江南

(南开大学物理系)

1988年9月2日收到

测量了质子交换 LiNbO_3 波导层的红外光谱和光电导。实验结果表明,它们抗光折变能力的提高所造成的是其光电导比纯 LiNbO_3 晶体高5—10倍。

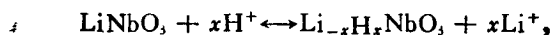
一、引 言

LiNbO_3 是一种非常重要的非线性光学材料。 LiNbO_3 晶体具有大的一次电光系数,而且能够得到优良的大块晶体,所以在电光调制、电光 Q 开关等方面得到广泛应用。 LiNbO_3 是负单轴晶体,它在可见和近红外区的双折射率比较大 ($\Delta n = n_o - n_e \approx 0.08$),所以适宜做光学倍频材料和光混频材料,虽然 LiNbO_3 晶体是十分有用的光学晶体,但在实际应用中由于存在着光折变效应(也称光损伤)而限制了它的应用范围。光折变效应即在较强的可见激光照射下,在光照区域中,晶体产生了光致折射率的不均匀性,从而影响了光透过率和光速的均匀传播,进而影响了光学器件的正常特性。人们已通过多种途径来提高 LiNbO_3 晶体的抗光折变能力,如在 LiNbO_3 晶体中掺入 MgO 等^[1]。在利用 LiNbO_3 晶体制作光波导器件时,人们用氢质子交换法制得的波导比用 Ti 扩散得到的波导的抗光折变能力大大提高^[2]。我们对质子交换后的光波导层的光学与光谱特性进行了初步研究,对这种光波导层具有高的抗光折变能力的机理给予了解释。

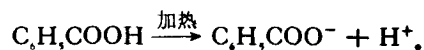
对质子交换后晶体中氢氧键振动带进行了测量和分析。

二、样 品 制 备

利用苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 离子交换法在 230°C 左右在纯 LiNbO_3 晶片上制做光波导层。 LiNbO_3 基片尺寸为 $10 \times 20 \times 1\text{mm}$ 。质子交换的过程为^[3]



式中 H^+ 是由苯甲酸提供的,



对 x 切和 y 切的 LiNbO_3 晶体片都进行了质子交换,试验结果表明 y 切晶体比 x 切晶体的表面易于受到苯甲酸的腐蚀,而使表面呈现较为明显的腐蚀坑。

为了增加交换层深度尽量延长扩散时间, 最长达 21h. 另外还在苯甲酸中加入少量苯甲酸锂 ($\text{LiC}_6\text{H}_5\text{O}_2$) 以减轻表面的腐蚀, 苯甲酸与苯甲酸锂的比例一般为 100:1 或 100:0.5 (重量比).

三、质子交换 LiNbO_3 波导层的光谱研究

利用了傅里叶红外光谱对质子交换后的 LiNbO_3 波导层进行了研究, 测得的红外光

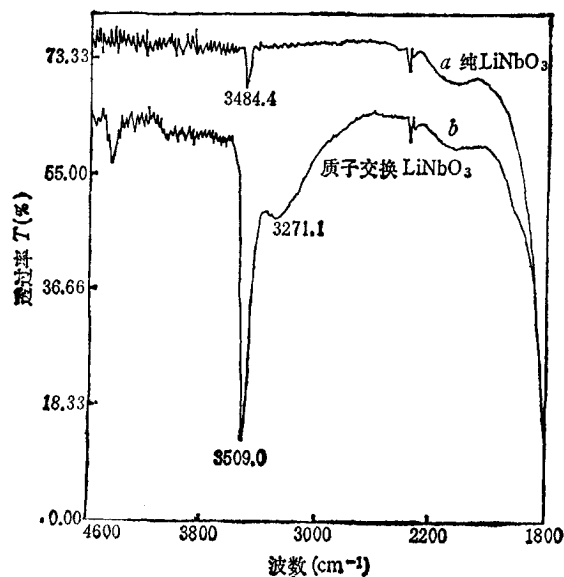


图1 质子交换前后 LiNbO_3 的红外光谱

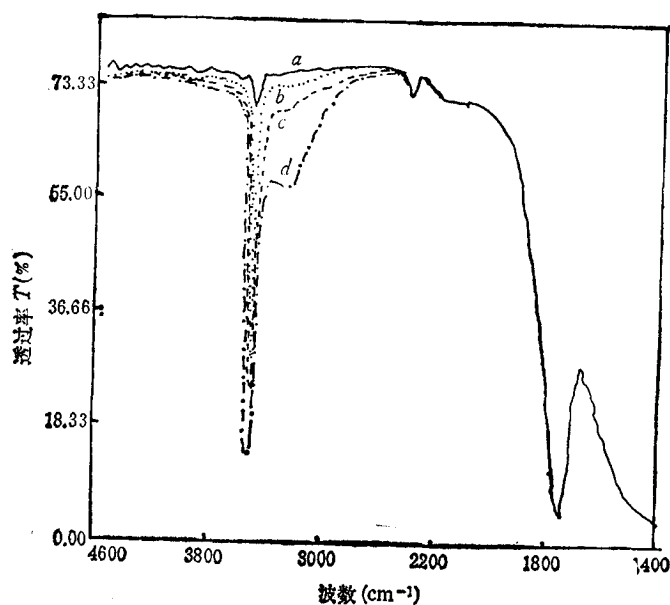


图2 质子交换 LiNbO_3 晶体的红外光谱随交换时间的变化 曲线 a 为 0h 样品, 没有进行质子交换; 曲线 b 为质子交换时间为 6h; 曲线 c 为质子交换时间为 14h; 曲线 d 为质子交换时间为 21h

谱,如图 1 所示,曲线 *a* 是未进行质子交换的纯 LiNbO_3 晶体的红外光谱,曲线 *b* 是进行质子交换后的 LiNbO_3 的红外光谱,根据红外光谱的知识可以判断,出现在 3484.4 和 3509.0cm^{-1} 处的吸收峰是由于 OH 振动引起的. 显然,进行质子交换后 OH 峰明显增强,且峰的位置向短波长方向移动. 而且在 3271.1cm^{-1} 处出现一个较为宽的吸收带,这是由于缔合 OH 振动产生的吸收带. 为了比较质子交换时间对 OH 带的强度和位置的影响,图 2 中给出了质子交换 LiNbO_3 晶体的红外光谱随扩散时间的变化,由图 2 可以看出,随着质子交换时间的延长,OH 振动带逐渐变强,而缔合 OH 带由很弱而变强. 位于 3509.0cm^{-1} 的 OH 带首先出现且较强,而位于 3271.1cm^{-1} 的缔合 OH 带还未出现(见图 2 曲线 *b*). 只有当质子交换时间足够长时,位于 3509.0cm^{-1} 的缔合 OH 带才出现. 在质子交换过程中 H^+ 部分地取代 Li^+ 的位置,另外,将会形成 OH 键.

四、光电导测量

掺 5% 左右的 MgO 的 LiNbO_3 晶体的抗光折变能力要比未掺 MgO 的 LiNbO_3 高一个多数量级. 本校曾对 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 晶体的抗光折变机理进行了研究,发现 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 晶体的光电导比纯 LiNbO_3 的光电导要高一个数量级^[3],因而具有高的抗光折变能力. 其原因是,当晶体受光照射后,产生的光激电子沿晶体自极化方向漂移占优势,逐渐形成空间电荷积累,但随着电位梯度的增大,由于样品的较大的光电导又会使得电子反方面运动(传导电流),最后在动态平衡下,形成一个不太高的空间电荷场,对应着比较弱的光折变.

对于利用质子交换方法形成的光波导,具有高的抗光折变能力的研究已有不少报道^[4,5],但对质子交换法形成的 LiNbO_3 波导为何具有高的抗光折变能力的研究还需进行. 根据 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 晶体具有大的光电导的实验结果,我们希望了解质子交换 LiNbO_3 的抗光折变机理是否与 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 相同,是否也有大的光电导. 为此,测量了质子交换 LiNbO_3 波导片的光电导. 测量装置如图 3 所示,由于波导层很薄,一般为几微米到十几微米厚,这样就给测量它的光电导带来困难. 在 $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ 的光电导测量中^[3],由于是块体样品,样品上的电极是加在晶体两端面上,光束均匀充满整个样品,因而整个样品体积都对光电导有贡献. 在波导层的基片厚度为 1mm ,如果在两端面制作几微米宽且正好位于交换层上的电极是困难的,如果在整个端面上制作电极,则由于基片的作用远远大于交换层的作用而不能测量出交换层的性能. 为了克服以上困难,在交换层表面的两边制作电极如图 4 所示. 这样测量的光电导主要反映了质子交换层的特性.

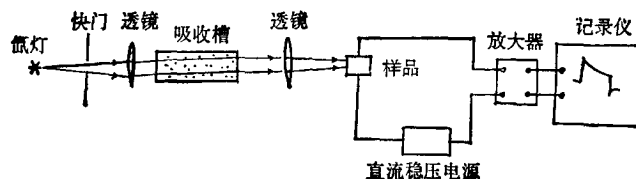


图 3 光电导测试装置示意图

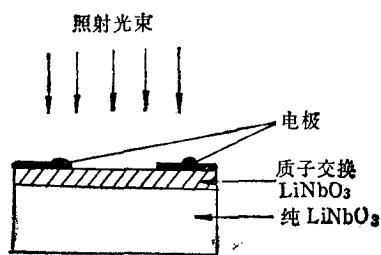


图4 电极结构

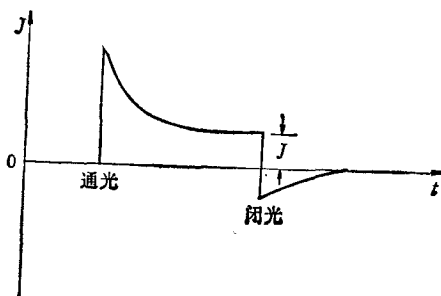


图5 测量的光电流的动态特性曲线

在铁电晶体中受光照射产生的光电流中,除了光生伏特电流之外,还包含有热释电流,由外电场引起的传导电流和扩散电流等成份。一般扩散电流很小可以略去,取热平衡值以避免热释电流的影响。如果对晶体施加一外电场 E ,则通过样品的回路中流过的电流为

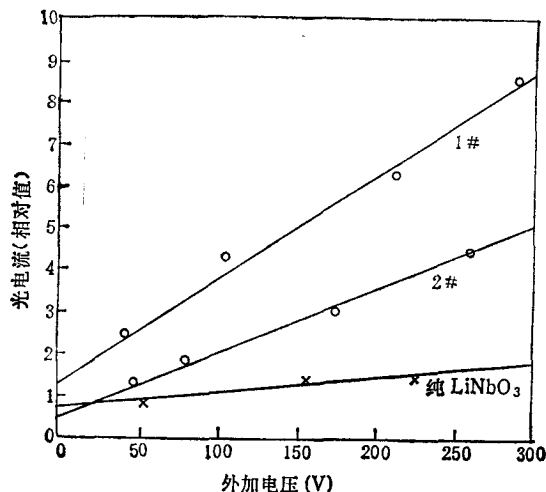
$$J_{ph} = J + (\sigma_a + \sigma_{ph})E,$$

式中 J 为无外电场时的光生伏特电流,即光感应电动势产生的光电流, σ_a 和 σ_{ph} 分别为晶体的暗电导和光电导。

由于光照时,热释电现象存在,所以要去掉它的影响,在对样品施加不同电压后,依次测量通光和闭光情况下的光电流随时间的变化的动态特性(图5),就可以计算其光电导。在通光时,产生一个热释电流峰,然后达到热平衡后,形成稳定的光电流 J 。闭光时(样品降温)又产生一个反方向的热释电流峰。

在测量中,为了方便起见,每次测量开始都利用放大器的基流补偿将系统的本底电流和外电场引起的暗电流 J_a 一起补偿掉,因此,测量的暗电流中都不包括暗电流。因此有

$$J_{ph} = J + \sigma_{ph}E = J + \sigma_{ph} \frac{V}{l},$$

图6 LiNbO_3 的光电流伏安特性曲线

式中 V 为所加到样品上的电压, l 为电极间距。由上式可以看出, $J_{ph}-V$ 特性曲线的斜率即代表光电导 σ_{ph} 。测量的纯 LiNbO_3 与质子交换 LiNbO_3 样品的光电流的伏安特性曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出, 质子交换后的 LiNbO_3 样品的光电导明显大于纯 LiNbO_3 晶体的光电导, x 切的 1[#] 样品(质子交换时间为 14h)和 x 切的 2[#] 样品(质子交换时间为 12h)的光电导比纯 LiNbO_3 晶体的光电导分别大 7 倍和 4 倍。这些结果表明, 质子交换 LiNbO_3 具有较大的抗光折变能力的原因是它具有较大的光电导, 这一结果与掺 MgO 的 LiNbO_3 晶体具有高抗光折变能力^[3] 的原因相同。

过去曾有多种理论对铁电晶体的光折变现象进行解释。近年来, 更多的实验结果证明 Glass 提出的理论^[6,7] 比较合理, 因而也被大多数人所公认。在文献 [3] 中的结果, 以及最近温金诃等人^[8] 新研制出的具有比掺镁铌酸锂更高抗光折变性的高 Li 掺镁铌酸锂晶体也比掺镁铌酸锂的光电导高的结果, 都证明 Glass 理论的正确性。因此 Glass 理论对铁电晶体的光折变现象的解释是普遍成立的, 在质子交换 LiNbO_3 中的光折变现象是铁电晶体光折变现象的一个具体情况, 它也遵从铁电晶体光折变现象的一般变化规律, 这是对 Glass 理论正确性的又一证实。近年来的关于 LiNbO_3 晶体的光电导和抗光折变能力的测量都表明高的光电导是抗光折变能力提高的根本原因。

- [1] G. G. Zhong *et al.*, in proceedings of 1th International Quantum Electronics Conference, IEEE Cataloy No. 80 CH 1561-0, Optical Society of America, Washing. D. C., (1980), p. 631.
- [2] J. L. Jackel, C. E. Rice and J. J. Veselku, *Appl. Phys. Lett.*, 41(1982), 607.
- [3] Wang Huafu, Shi Guotong and Wu Zhongkong, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 89(1985), K211.
- [4] J. L. Jackel, *J. Appl. Phys.*, 55(1984), 269.
- [5] Mamoru Miya Waki, *Appl. Phys. Lett.*, 47(1985), 918.
- [6] A. M. Glass *et al.*, *J. Electronic Mat.*, 4(1975), 915.
- [7] A. M. Glass *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 25(1974), 233.
- [8] Jin-Ke Wen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 53(1988), 260.

OPTICAL SPECTRA AND MACHENISM OF PHOTOREFRACTIVE DAMAGE RESISTANCE OF A PROTON-EXCHANGE LiNbO_3 CRYSTAL

ZHANG CHUN-PING SHANG MEI-RU ZHANG GUANG-YIN
WU ZHONG-KANG WEN JIN-KE WEI JIANG-NAN
(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The far IR spectra and the photoconductivity of the proton-exchange LiNbO_3 waveguide were measured. Experimental results show that the mechanism of good photorefractive damage resistance of protonexchange LiNbO_3 waveguide is related to the fact that its photoconductivity is 5—10 times higher than that of pure LiNbO_3 crystal.

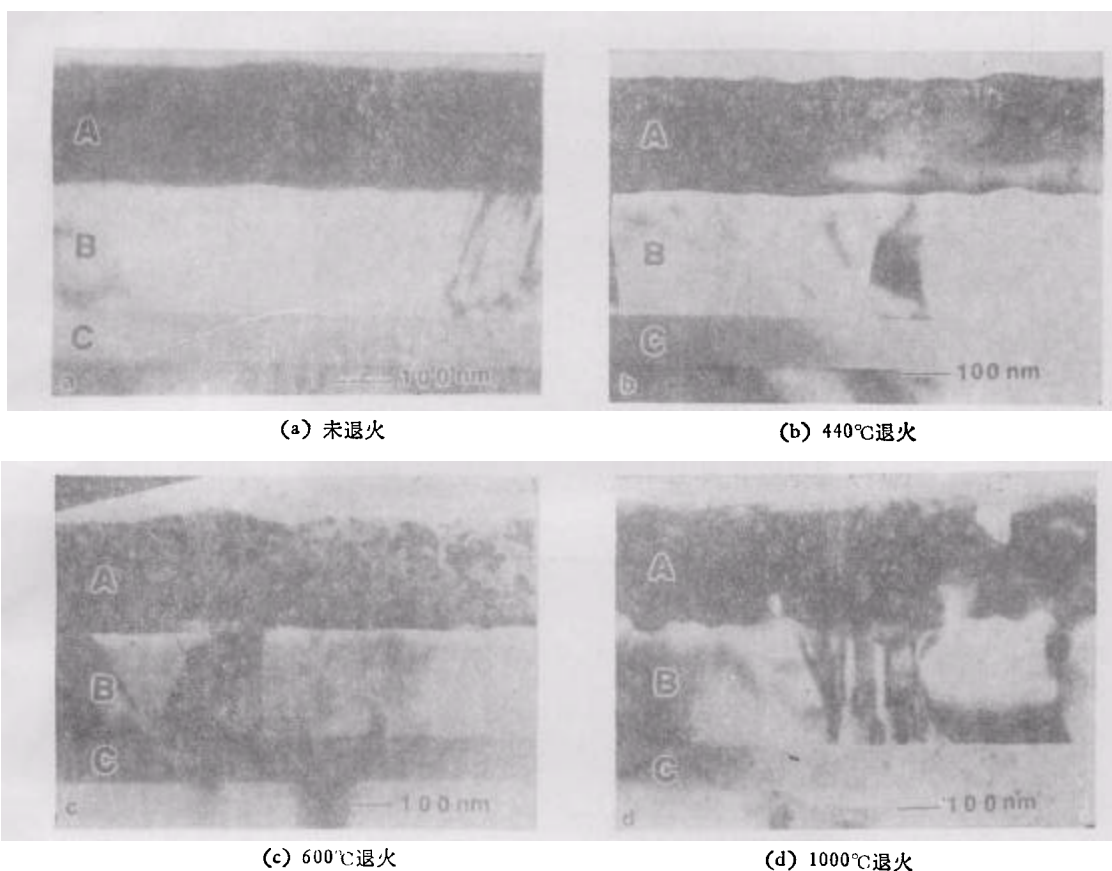


图1 Si-W 合金膜退火后的晶化及界面结构的改变

A 为 Si-W 膜; B 为 poly-Si; C 为 SiO₂

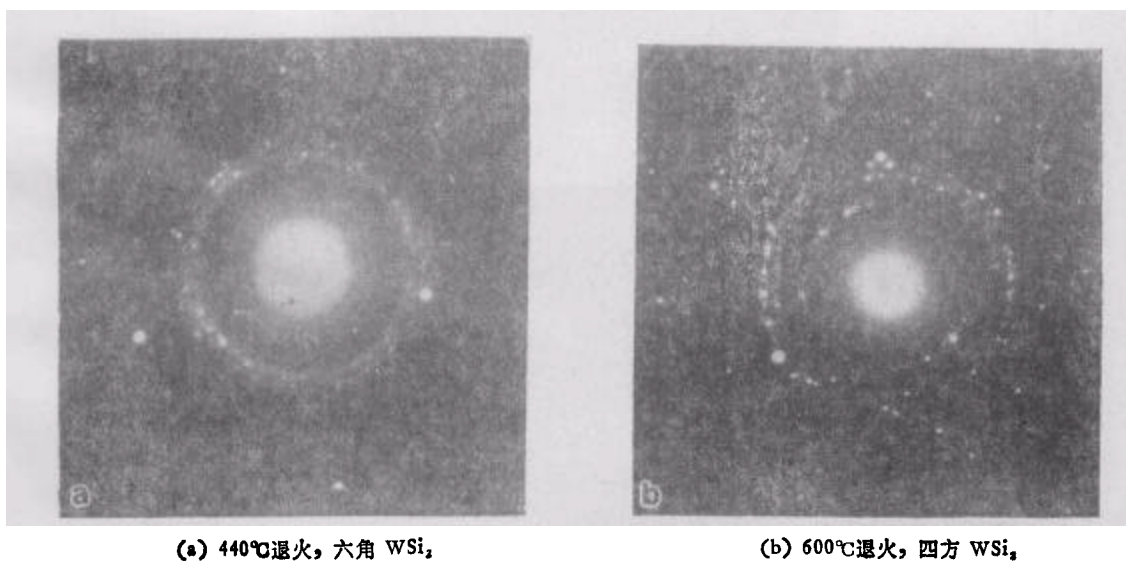
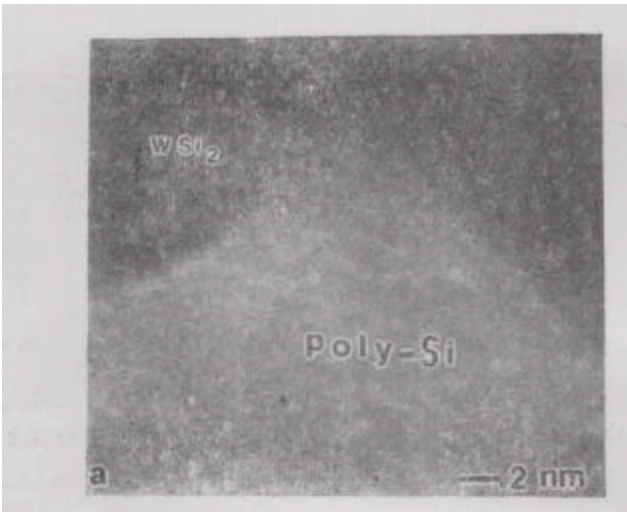
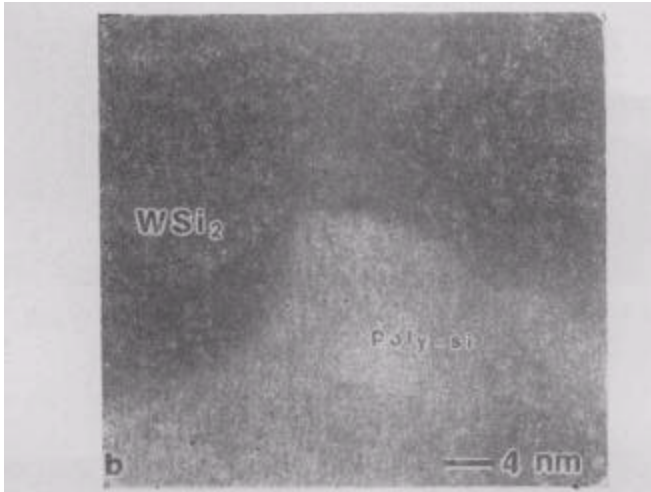


图2 Si-W 合金膜电子衍射图



(a) 界面上圆弧形 WSi₂ 晶粒



(b) 多晶 Si 与 WSi₂ 晶粒间的非共格界面

图 3 WSi₂/Si 界面高分辨像

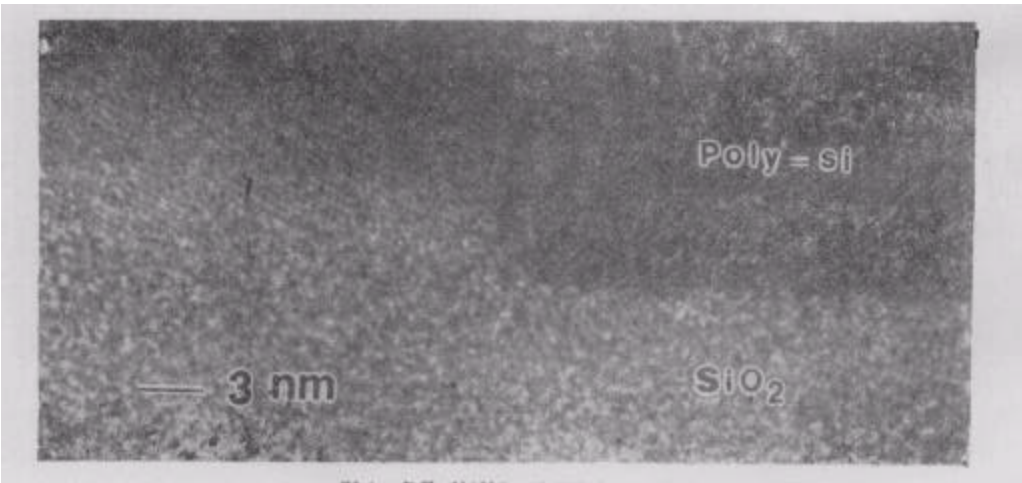


图 4 多晶 Si/SiO₂ 界面的高分辨像

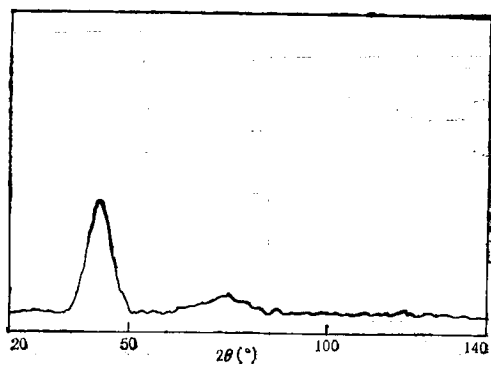


图1 落管中充以0.8个大气压氮气时所得到的直径为2nm的 $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ 球形样品的X射线衍射图

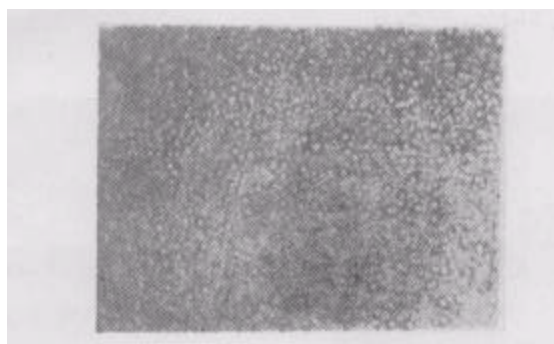


图2 直径2mm的 $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ 球形样品的光学显微照片 $\times 400$

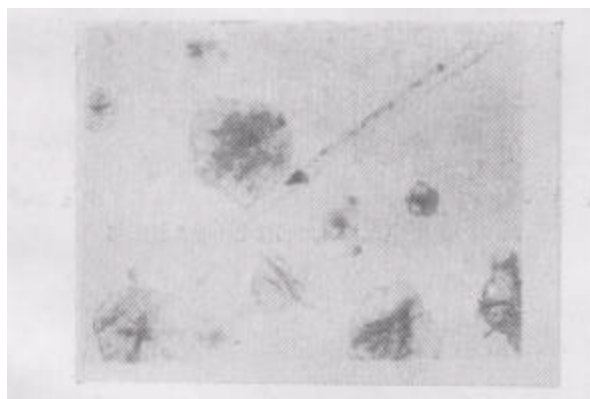


图3 落管中为 2×10^{-3} Torr真空时所得到的直径为1.5mm的 $\text{Pd}_{40.5}\text{Ni}_{40.5}\text{P}_{19}$ 样品的金相显微照片 $\times 400$

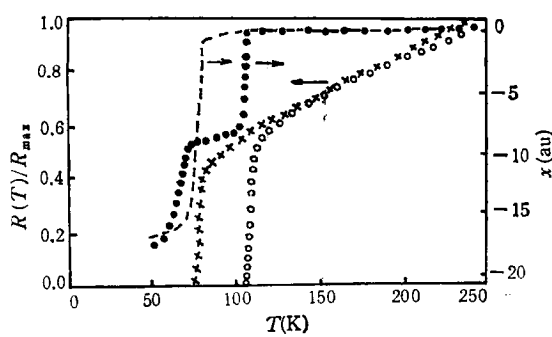


图2 两组样品的电阻率 $R(T)$ 和交流磁化率随温度 T 的关系 ---和 $\times$ 为样品 $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$; ●和○为样品 $\text{Bi}_3\text{PbCa}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$

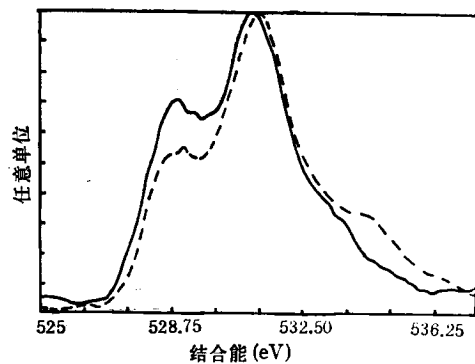
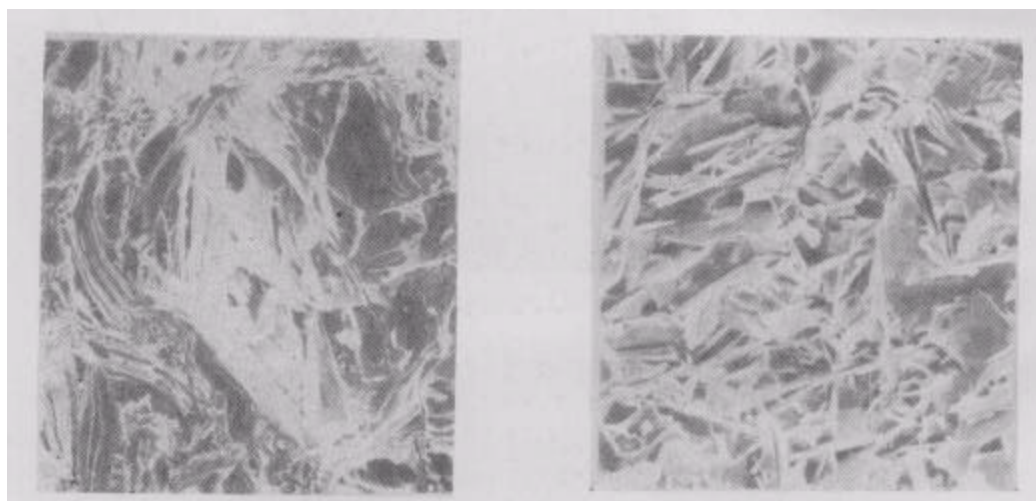


图3 两组样品 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱 —为样品 $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$; ---为样品 $\text{Bi}_3\text{PbCa}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$



(a) 样品 $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$

(b) 样品 $\text{Bi}_3\text{PbCa}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$

图4 两组样品的扫描电子显微镜照相