

纯铌酸锂晶体红外光谱的低温研究*

师丽红¹⁾²⁾ 阎文博^{3)†}

1) 弱光非线性光子学材料先进技术及制备教育部实验室,南开大学,天津 300457)

2) 天津城市建设学院物理系,天津 300384)

3) 河北工业大学材料科学与工程学院,天津 300130)

(2009 年 1 月 20 日收到,2009 年 3 月 7 日收到修改稿)

测量了同成分纯铌酸锂的低温红外光谱,发现低温下铌酸锂晶体将会出现位于 3200 cm^{-1} 左右的新红外吸收峰.研究发现该峰与晶体中的氢离子无关,并且其峰强和峰形都随温度的升高发生复杂的变化.基于上述实验结果,认为该峰应该起源于电子在相邻的小极化子($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$)和自由极化子($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$)之间的跃迁.另外,通过拟合发现新红外吸收峰可分解成三个高斯峰,这三峰应归因于能量有细微差别的三种跃迁.

关键词:铌酸锂,红外吸收光谱,杂质缺陷

PACC:7830G

1. 引 言

铌酸锂晶体是集电光、声光、非线性、光折变及激光活性等效应于一身的人工晶体,其自身机械性能稳定,且易加工、耐高温、抗腐蚀、原材料来源丰富、价格低廉、易生长成大晶体,在表面波滤波器、电光调制、电光开关、光波导及其激光器、倍频、高密度信息存储等方面有着广泛的应用前景.目前,铌酸锂晶体性能的合理调控始终是国际上光电材料领域的研究热点.然而,铌酸锂晶体的性能与其微观缺陷结构密切相关,调控其性能必须首先清楚地掌握其微观缺陷结构^[1].

铌酸锂晶体的红外光谱可用于研究晶体缺陷结构. Smith 等人在 1968 年发现铌酸锂晶体红外光谱中位于 3500 cm^{-1} 附近的氢氧根振动吸收谱^[2]. 之后,人们发现该特征谱对于晶格环境极其敏感. 由于铌酸锂晶体中的氢离子经常出现在缺陷结构的附近进行相应的电荷补偿从而容易与本征缺陷或杂质缺陷形成缺陷集团. 因此,铌酸锂晶体红外光谱中的氢氧根吸收谱可成为研究缺陷结构的探针^[3].

除了氢氧根吸收谱,铌酸锂红外光谱中还包含着许多与缺陷结构相关的重要信息. 在红外光谱的 $1500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ 范围内可观测到样品的红外吸收

边. 该吸收边被几个明显的波峰调制,这几个波峰由声子电子耦合效应引起,起源于铌酸锂晶体中红外光学声子,因此,其可反映晶体的微观缺陷结构. 此外,在近红外光谱 $6000\text{--}14000\text{ cm}^{-1}$ 的范围内,经常会出现半高宽达到几百波数的宽波峰,这些谱峰是起源于铌酸锂晶体中的各类极化子^[4]. 比如 12800 cm^{-1} 谱峰由电子在小极化子 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 间的跃迁引起.

尽管目前关于铌酸锂红外光谱方面的报道已经相当多了,但前人所获得的数据大都来自室温以及高温下的红外光谱,而低温下铌酸锂的红外光谱研究目前还比较少. 本文将重点研究名义纯同成分铌酸锂晶体的低温红外光谱. 在本文中将会看到,低温下铌酸锂晶体将会出现位于 3200 cm^{-1} 左右的新的红外吸收峰.

2. 实验过程

本实验所用的光谱仪是由北京第二光学仪器厂生产的 WQF-410 傅里叶变换红外光谱仪. 其测量波数范围为 $400\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 0.5 cm^{-1} , 波数精度 0.1 cm^{-1} , 扫描速度 $0.2\text{--}2.5\text{ cm}^{-1}$. 低温控温仪为 VAC-K1 型,控温精度 1 K . 采用 C50W 型闭循环低温装置制冷,温度范围 $10\text{--}300\text{ K}$.

实验所用样品为名义纯同成分铌酸锂晶片. 该

*天津市高等学校科技发展基金(批准号:20070502),河北省教育厅科研计划(批准号:2008113),天津自然科学基金(批准号:09JCYBJC02400)和河北自然科学基金(批准号:F2009000108)资助的课题.

† E-mail: yanwenbo@hebut.edu.cn

晶体采用 CZ 提拉法从同成分([Li][Nb] = 48.45/51.55)熔体中生长,由南开大学光电材料研发中心提供.我们垂直于 c 轴方向将晶体切片,厚度为 1.0 mm,并将样品表面抛光至光学级,在傅里叶红外光谱仪上进行测量,透光方向为 c 轴.测量装置中保温外罩的窗片材料为 KBr.

首先测量本底光谱,以做背景.环境中的水蒸气及其他因素造成的吸收可由本底光谱尽可能消除.然后进行低温光谱测量.打开真空泵抽真空,同时打开闭环低温装置及控温仪,以 4 K/min 的平均速率调控降温,直至温度达到 20 K.之后,缓慢升温至不同温度,测量样片的红外透射光谱.在这个过程中,为了使得到的数据更加可靠,每次升温至待测温度时,需稳定 4 min 才开始测量.我们分别测量了该样品在 20 至 290 K 的温度下的红外透射光谱,温度间隔为 10 K.去除晶片两面反射并考虑其厚度,可通过红外透射光谱得到吸收光谱.

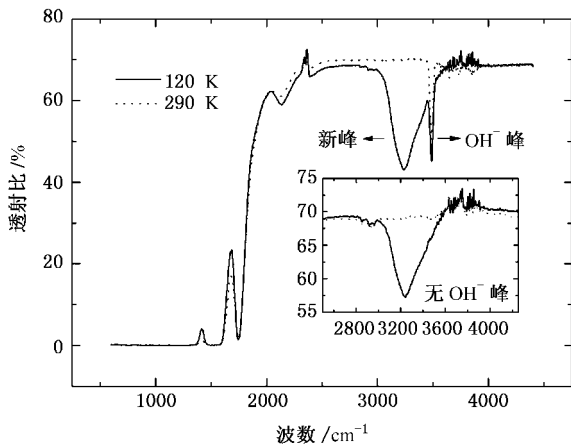


图 1 常温(290 K)以及低温(120 K)下纯铌酸锂的典型红外透射谱(插图为氧化处理后纯铌酸锂红外透射谱)

3. 结果与讨论

图 1 给出了常温(290 K)以及低温(120 K)下纯铌酸锂的典型红外透射谱.我们可以明显地看到两条红外谱线的差异:低温下,在氢氧吸收峰(3485 cm^{-1})的附近,大约 3200 cm^{-1} 处出现了一个新的红外吸收峰.该峰峰宽较大,大约达到了 200 cm^{-1} ,与氢氧吸收峰相互重叠.由于氢氧吸收峰的谱峰较锐,因此可以明显和新的红外谱峰区分开来.

那么,这个新峰到底起源于什么?下面,我们先作一简短的讨论.根据引言中的介绍,我们知道,铌

酸锂晶体中的红外吸收光谱大致分为三类.第一类,电子在振动能级间的跃迁引起的红外吸收,其谱宽较窄;第二类,起源于晶体中的光学声子;第三类,电子在晶体中的极化子之间跃迁引起的红外吸收.我们发现的新峰谱宽较宽,不太可能起源于氢氧根振动.另一方面,铌酸锂中最大波数的光学声子不超过 800 cm^{-1} ,而我们发现的新峰位于 3200 cm^{-1} ,距离光学声子的峰位较远,所以也不太可能与它们有关系.这样以来,只剩下一种可能了,即位于 3200 cm^{-1} 的新峰起源于铌酸锂晶体中的极化子.由于铌酸锂中已知的两个极化子吸收峰的峰宽都比较宽,所以,仅从峰宽来看这种可能比较合理.然而,新峰的峰位比较接近氢氧吸收峰,该峰是否确实与氢离子无关,另外,如果该峰与极化子有关,那其到底起源于哪种极化子呢?下面,我们结合进一步的实验结果进行讨论.

为了澄清新峰与氢的关系,我们对纯铌酸锂进行了氧化处理.该处理是在富锂的氧气气氛中进行的,处理时间为 6 h,温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.经过处理,晶体中绝大多数氢离子已扩散出晶体.图 1 中的插图给出了氧化处理后纯铌酸锂红外透射谱,显然氢氧吸收峰已经消失,说明晶体中确实已经没有氢离子.然而,我们发现,在晶体中无氢的情况下,低温红外光谱中仍然出现位于 3200 cm^{-1} 的红外吸收.该结果说明新峰的确与晶体中的氢离子无关.

为了探寻新峰的起源,我们研究新红外吸收峰的温度依赖关系.我们发现该峰的峰强和峰形都随温度发生了明显的变化,并且其变化相当复杂.图 2(a)给出了新峰从 20 K 到 120 K 的光谱谱线.在这个温度区间内,新峰的峰强随温度的升高而增强,而峰形则由单峰峰形逐渐向组合峰峰形过渡.图 2(b)给出了新峰从 130 K 到 190 K 的光谱谱线.在该温度区间内,新峰的峰强随温度的升高而降低,直至 190 K 新峰完全消失.新峰峰形变化则更为明显,从 150 K 以及更高温度的曲线可明显看出新峰不是单峰而是由几个峰组合而成.值得注意的是,峰强随温度变化趋势的转变出现在 120 K.此外,在 130—140 K 的温度范围内,新峰峰强变化不大,但峰形变化却非常明显.

与晶格振动相关的声子一般具有明显的温度依赖特性,然而,前面的讨论已经否定了新峰与光学声子的相关性.比较合理的可能是新峰起源于晶体中的极化子.目前,铌酸锂晶体中已报道的红外类极化

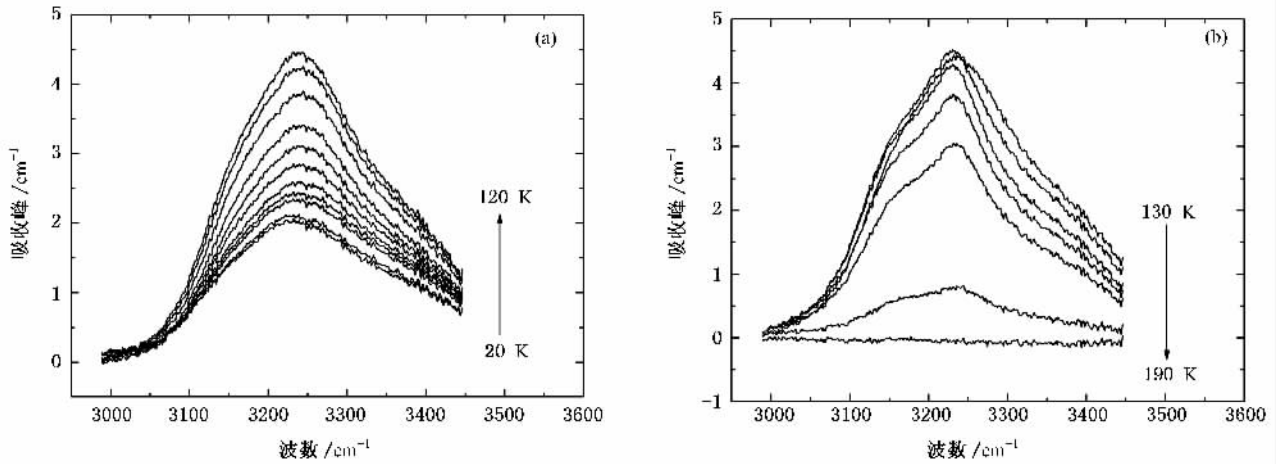


图2 低温下纯铌酸锂中位于 3200 cm^{-1} 的吸收峰的温度依赖关系 (a) 温度范围 $20\text{—}120\text{ K}$, 此范围内峰强随温度的升高而增加 (b) 温度范围 $130\text{—}190\text{ K}$, 此范围内峰强随温度的升高而降低

子有两种：小极化子 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) 和自由极化子 ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$)^[4]。其中，小极化子是由本征缺陷反位铌离子束缚电子形成的，自由极化子由正常铌离子束缚电子形成。电子在相邻两个小极化子之间的跃迁使得铌酸锂晶体产生位于 12800 cm^{-1} 的红外吸收，而电子在自由极化子之间的跃迁产生位于 9600 cm^{-1} 的红外吸收。那么，铌酸锂晶体中的极化子是否具有温度依赖性呢。这方面前人已经做了较多的研究，结果表明，随着温度的变化，各类极化子的数量会出现明显的变化，甚至会消失。Schirmer 等人曾通过研究铌酸锂晶体的可见—近红外吸收光谱随温度的变化趋势探索了晶体中极化子的温度依赖关系^[5]。他们发现，近红外类极化子常温下是不稳定的，特别是在生长和氧化态的铌酸锂中它们很难存在。但是，在低于 120 K 的低温下，近红外类极化子是可以稳定存在的。联想到新峰峰强随温度升高而降低的起始温度恰好也是 120 K ，我们认为位于 3200 cm^{-1} 的新峰应该起源于极化子。然而，新的红外吸收峰本质上到底是由怎样的电子跃迁引起的呢？

Kitaeva 等人曾系统研究了极化子对掺镁铌酸锂晶体光学性能的影响，并从理论和实验两个角度详细讨论了电子在极化子能级上的跃迁^[6]。他们的结果表明，强还原态掺镁铌酸锂晶体中的红外类极化子比较特殊，其可以稳定存在于常温下。并且，他们还发现在这类晶体的红外光谱中出现了一个宽红外吸收带，其波数位于 $2500\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$ 。他们同时认为，这个吸收带起源于电子在极化子能级上的一种特殊跃迁，即对应于电子在相邻的小极化子

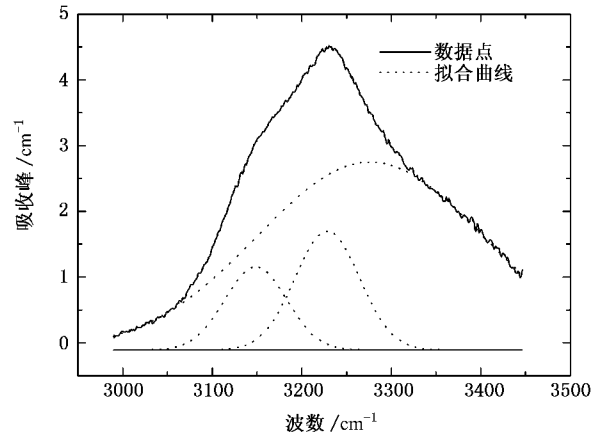


图3 140 K 低温下新红外光谱峰的拟合结果

($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) 和自由极化子 ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$) 之间的跃迁。将这一论点结合到低温红外光谱研究中，我们认为，新的 3200 cm^{-1} 红外吸收峰应该与 Kitaeva 等人发现的宽吸收带有着相同的本质，即对应于电子在相邻的小极化子和自由极化子之间的跃迁。由于小极化子位于 12800 cm^{-1} ，其能级对应于导带下 1.6 eV ，而自由极化子位于 9600 cm^{-1} ，其能级对应于导带下 1.2 eV 。而电子在上述两个能级跃迁所吸收的能量大致应为 $1.6 - 1.2 = 0.4\text{ eV}$ ，大致对应于 3200 cm^{-1} 。上述观点从理论上来看也是比较合理的。

前面我们提到新的红外谱峰应该是一个组合峰，而 140 K 的峰形最具有组合峰特征，因此我们对该峰进行了拟合处理。图3给出了该峰的拟合结果。我们可以看到，该组合峰能够用三个高斯峰完美拟合，其中一个分解峰积分面积较大，位于 3274 cm^{-1} ，

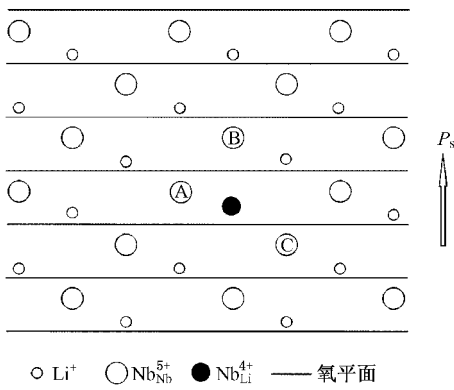


图4 同成分纯铌酸锂晶体的晶格缺陷结构图

而另外两个峰面积较小,分别位于 3250 和 3223 cm^{-1} . 由于三个分解峰的峰位稍有不同,因此它们应该分别对应能量有细微差别的三种电子跃迁. 图4给出了同成分纯铌酸锂晶体的晶格缺陷结构图. 从中可以看到,反位铌离子近邻有三类正常铌离子 A , B 和 C . 经过计算,我们发现 B 为最近邻,距离为 0.301 nm ,而 A 和 C 稍远一些,距离分别为 0.305 和 0.337 nm . 很显然,三类正常铌离子 A , B 和 C 的能量应该有所差别,从而造成电子从小极化子($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$)到自由极化子($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$)的跃迁所吸收的能量有细微差别. 因此,我们可以认为,新红外谱峰的三个分解峰应该分别对应上述三种跃迁. 其中 Nb_{Li} 与 B 距离较近,跃迁概率较大,所以 $\text{Nb}_{\text{Li}}-B$ 跃迁应该对应积分

面积较大的 3274 cm^{-1} 分解峰. Nb_{Li} 与 A 和 C 距离较远,跃迁概率较小,所以 $\text{Nb}_{\text{Li}}-A$ 和 $\text{Nb}_{\text{Li}}-C$ 应该对应积分面积较小的 3250 和 3223 cm^{-1} 分解峰.

反位铌离子作为铌酸锂晶体中的本征缺陷大量存在于同成分铌酸锂晶体中,然而当晶体的锂组分提高到化学计量比时,晶体中的反位铌离子将会大幅减少^[7]. 那么,近化学计量比铌酸锂晶体的低温红外光谱将呈现出怎样的形状,其随温度的变化关系又会如何? 我们将会在后继工作对上述问题中进行系统的研究.

4. 结 论

在本文中,我们测量了同成分纯铌酸锂的低温红外光谱,发现低温下铌酸锂晶体将会出现位于 3200 cm^{-1} 左右的新红外吸收峰. 研究发现该峰与晶体中的氢离子无关,并且其峰强和峰形都随温度的升高发生复杂的变化. 基于上述实验结果,我们认为该峰应该起源于电子在相邻的小极化子($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$)和自由极化子($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$)之间的跃迁. 另外,我们通过拟合发现新红外吸收峰可分解成三个高斯峰,这三峰应归因于能量有细微差别的三种跃迁.

南开大学物理科学学院孔勇发教授为我们实验提供了铌酸锂晶体,在此表示感谢.

- [1] Günter P, Huignard J P 1989 *Photorefractive Materials and Their Applications* Vols. I and II (Springer-Verlag: Heidelberg)
- [2] Smith R G, Fraser D B, Denton R T, Rich T C 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 4558
- [3] Cabrera J M, Olivares J, Carrascosa M, Rams J, Müller R, Diéguez E 1996 *Adv. Phys.* **45** 349
- [4] Schirmer O, Thiemann O, Wöehlecke M 1991 *J. Phys. Chem.*

Solids **52** 185

- [5] Koppitz J, Schirmer O, Kuznetsov A I 1987 *Europhys. Lett.* **4** 1055
- [6] Kitaeva G. Kh, Kuznetsov K A, Penin A N, Shepelev A V 2002 *Phys. Rev. B* **65** 54304
- [7] Li X C, Kong Y F, Wang L Z, Liu H D 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1014



Study on infrared absorption spectra of congruent lithium niobate crystals at low temperature ^{*}

Shi Li-Hong^{1,2)} Yan Wen-Bo^{3)†}

¹ *✉ The MOE Key Laboratory of ATF-WL-NPM, Nankai University, Tianjin 300457, China*

² *✉ Department of Physics, Tianjin Urban Construction Institute, Tianjin 300384, China*

³ *✉ School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*

(Received 20 January 2009 ; revised manuscript received 7 March 2009)

Abstract

Infrared absorption spectra of congruent lithium niobate crystals are measured at low temperature, and a new peak is found at 3200 cm^{-1} in the spectra. Results show that this peak has no relationship with hydrogen in the crystals, and that with the increase of the temperature, both the intensity and shape of the peak change in a complex way. Based on these results, we suggest that the new peak results from the electron transfer from small polarons ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) to free polarons ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$). In addition, we find that this peak can be decomposed into three Gauss peaks, and the three components are attributed to three transfer processes with different energies.

Keywords : lithium niobate, infrared absorption spectrum, impurity defects

PACC : 7830G

^{*} Project supported by the Technology Development Foundation of Higher Education Institutions of Tianjin (Grant No. 20070502), the Scientific Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province (Grant No. 2008113), the Natural Science Foundation of Tianjin (Grant No. 09JCYBJC02400) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. F2009000108).

[†] E-mail : yanwenbo@hebut.edu.cn