

掺铁铌酸锂 ($\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$) 的光致损伤*

吴仲康 张家民 刘思敏 王华馥 张光寅 吕永彬

(南开大学物理系)

徐良瑛

徐玉恒

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

(哈尔滨工业大学化学系)

1986年2月17日收到

提 要

本文研究了 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 的可见激光表面损伤;光伤迹线(位错滑移带与微裂纹)与针状微畴伴生。它们位于光斑边缘的正 P_r 端;微畴起于光伤迹线与晶体表面的圆柱形沟道。我们发现 $\text{LN}:\text{Fe}$ 中的这些损伤缺陷能够为光生伏特效应下的空间电荷所缀饰;它们在正交偏光镜下明晰可见。本文讨论了由晶体缺陷所致的自增强衍射光,富集于缺陷的空间电荷所致的空洞场,以及由此场导致的发生在畴界上的静电斥力对此损伤所起的作用。

引 言

$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体是一典型全息存储介质。在一束相干会聚可见激光辐照下,伴随着光析变效应的同时有光致形变^[1,2],以及由晶体缺陷导致的衍射光自增强现象^[3];在光斑上存在一个大的空间电荷场,其数量级高达 $10^5\text{V}/\text{cm}^{[4]}$,由此导致一个介质的击穿过程^[5],一般称此现象为准击穿^[6]。我们发现 $\text{LN}:\text{Fe}$ 的X片与Y片,在 Ar^+ 或 He-Ne 激光功率密度为 $(10^3\text{--}10^4)\text{W}/\text{cm}^2$ 持续辐照下,会出现表面结构损伤;光伤迹线(位错滑移带与微裂纹)与针畴伴生;它们始发于光斑边缘一侧的正 P_r 端,光斑中心却没有,且有强电性。晶格畸变衬度像也出现了异常。他们在正交偏光镜下明晰可见。大家知道纯 LiNbO_3 晶体在这样低的光功率密度辐照下是不会发生这种结构破坏性损伤的。我们的实验也表明, $\text{LN}:\text{Fe}$ 的C片也没有这种损伤现象。由此,我们认为它是一种 $\text{LN}:\text{Fe}$ 的可见激光损伤新现象,对其机制进行了探讨。本文就由晶体缺陷所致的衍射光自增强效应,富集于晶体缺陷的空间电荷所致的空洞场,以及由此场所导致的发生于微裂纹畴界上的静电斥力对此损伤所起的作用进行了分析,得到了比较满意的结果。

实验方法与装置

实验用的试样是沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向由提拉法生长的 $\text{LN}:\text{Fe}$ 晶体,它经单畴化与还原处

* 中国科学院科学基金资助的课题。

理^[7]. Fe 含量为 $0.07\% \cdot \text{克分子}$. 切割通光截面为 X, Y 面, 通光长度为 $0.2\text{mm}, 0.7\text{mm}$ 与 3mm .

光伤实验装置示意如图 1. 实验用 Ar^+ 激光 $\lambda = 488\text{nm}, 514.5\text{nm}$, 辐照功率为 $(0.3-0.4)\text{W}$, He-Ne 激光辐照功率为 20mW . 辐照时间分别约为 $20\text{min}, 60\text{min}$. 所用透镜焦距 $f = 15\text{cm}$. 聚焦光斑面积由文献 [8] 所示的方法标定.

对试样表面或体内光伤的观察, 一般用偏光显微镜, 经腐蚀法试验后的光伤试样用透射、反射显微镜观察^[9]. 为显示光斑区的电荷分布, 我们用了静电显示染色技术^[10]. 为考查光致晶格畸变, 我们作了 X 射线形貌图^[2,11].

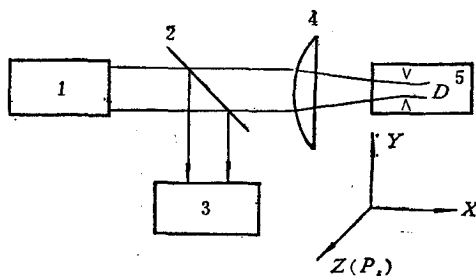


图1 光伤装置示意图

1 为 Ar^+ 或 He-Ne 激光器 2 为透、反石英片;
3 为检测功率计; 4 为透镜; 5 为试样; D 为高斯
光束腰直径

实验结果与讨论

1. 光伤后的 X 片试样, 在正交偏光镜下可见光斑边缘一侧的正 P_i 端, 出现了损伤迹线; 它是一组近等间距分布的迹线与 P_i 方向夹角为 52.14° , 为 $(\bar{1}012)$ 面与 X 面的交线^[11]. 经静电染色 (负电性染色剂), 光斑一边染色后变暗, 它带正电荷, 而另一边近 P_i 正端为负电荷区, 光伤迹线清晰可见, 表明它有强的负电性, 如图 2(a) (见图版 I) 所示. 由图 2(b) (见图版 I) 可见, 光伤迹线上与试样表面由抛光所致的缺陷上伴生着针状微畴, 它平行于 P_i 方向. 图 3 (见图版 I) 为光伤试样经腐蚀后的结果, 由图 3 可见, 光伤迹线经腐蚀后一般显示为一直线系列的光底四方锥形坑. 经分析, 它们是位错坑^[12], 即位错线在 X 面上的露头点, 它们是位错滑移带. 一般来说, 纯 LiNbO_3 晶体在 X, Y 面上的位错蚀坑不易获得^[9]. 但是, 掺铁后却不同, 由图 3 可知, 列线上的蚀坑与原生晶体中的分散蚀坑是一致的. 位错列线与 P_i 方向成 52.14° 角, 它们之间的分布间距近相等.

2. 正极性 Y 面^[13] 上的光伤迹线经腐蚀后的图像见图 4(a) (见图版 II). 它起于光斑边界一侧的正 P_i 端, 光斑中心却没有, 这与上述 X 片相似. 经静电显示, 其电性也相同.

在此需指出的是针畴, 实验表明它们在正交偏光镜下明晰可见. 一般来说, 180° 畴在正交偏光镜下的可见度是有争议的, 其原因尚未彻底解决^[4]. 文献 [4] 认为 LiNbO_3 晶体的 180° 畴是不可见的. 我们认为这一现象是由于畴介区的空间电荷场所致的折射率变化引起的^[14].

图 4(b) (见图版 II) 是图 4(a) 的局部放大. 由图 4(b) 可见光伤区有密集的四方锥位错蚀坑与一组垂直于 P_i 方向的微裂纹沟道, 以及一根根平行于 P_i 方向的浸蚀沟, 还有一些由击穿所致的深浸蚀的黑三角. 经分析这些黑三角的边线为 $(01\cdot2)$ 面系与 Y 面的交线. 它们的边界一侧伴生着针畴^[13]. 针畴上有其位错坑. 同时可见有些位错坑排成列线, 且与黑三角的边线相平行. 显然, 这些位错坑是由 $(01\cdot2)$ 滑移面上的位错源增殖运动

1) 张家民, 私人通讯.

所产生。它们的坑形为四方锥尖底^[12]。

3. X 射线形貌分析 图 5(a) (见图版 II) 为 Y 片光伤后的 X 射线形貌图。光斑面积约为 $7.85 \times 10^{-3} \text{mm}^2$ 。由图 5(b) (见图版 II) 可见, 位于光斑两侧的晶格畸变衬度像远比光斑大, 处于正 P_r 端的比负端的要大, 这是一个异常, 但它们的图像是相似的。对于

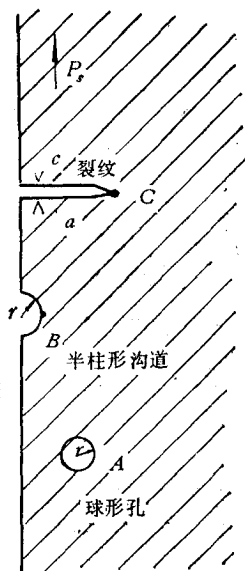


图 6 表示物理缺陷^[13]; 球形孔, 半柱形沟道, 微裂纹中的空洞场 $r = 0.1 \mu\text{m}$; $c = 0.1 \mu\text{m}$; $a = 1 \mu\text{m}$

P_r 轴是对称的, 且都有明确的梯形边界线。经分析, 这一边界线为 (01·2) 面系与 Y 面的交线。我们认为晶格畸变衬度像异常是由于 LN:Fe 晶体的异常光散射引起的, 它是自增强衍射光对晶体的损伤图像。梯形边界的产生是由于 (01·2) 面系上的 Fe 离子浓度比其它面系上的 Fe 离子浓度大所致。大家知道, 光伤中的光激载流子主要是电子沿 P_r 方向漂移, 且为 Fe^{3+} 及其它缺陷所俘。由此形成一个缺陷地区的空间电荷场。这个变化的内电场通过逆压电效应使缺陷地区的晶格畸变。显然, Fe 离子浓度大的 (01·2) 面系上晶格畸变衬度与其它面系上的相区别。徐良瑛等人的离子探针测试结果表明, (01·2) 面系上的 Fe 离子浓度确实比 X, Y, C 面上的 Fe 离子浓度大, (01·2) 面系是一个易于吸杂的主解理面, 掺铁后它更易于解理开裂¹⁾。这一结果支持了上述论点。同时它表明 LN:Fe 晶体的光伤中有其空间电荷缀饰宏观缺陷的效应^[15,16]。我们的另一些实验也表明了这一效应, 例如在正交偏光镜下具有可见度的 180° 反向针畴^[14]。实验结果表明富集于缺陷上的空间电荷可以被热清除或光擦除²⁾。由此导致了晶格畸变衬度像的消失。总之, 这一效应在光铁电体光伤上是十分显著的。

由上所述三个方面的实验结果可知, 这一光伤的特征。下面我们将讨论这一损伤的机制。我们认为它起原于表面物理缺陷的局域场^[18]。由图 6 可知,

$$E_A = [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]E_0, E_B = [2\varepsilon/(\varepsilon + 1)]E_0, E_C = \varepsilon E_0.$$

上式中 ε 为介电常数。对 LN 而言; $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 84$, $\varepsilon_3 = 30$ ^[19]。 E_0 为均匀介质中的外电场。

在此我们设 LN:Fe 晶体在光伤中的空间电荷场即为 E_0 , 则由上式可知表面缺陷的空洞内场就可达 10^6V/cm 数量级; 例如, $E_C = 3 \times 10^6 \text{V/cm}$ 。一般来说, 这一场强可与纯净块体介质击穿强度相比^[17]。在一定条件下它就能导致 LN:Fe 晶体在缺陷处的沿界面击穿。例如, 图 4(a) 中所见平行 P_r 方向的较深腐蚀的沟道, 我们认为就是由这一空洞场所致的击穿线。同时可知, 这一电场通过逆压电效应可使损伤缺陷处产生应力集中。成核于这些缺陷或损伤界面处的反向 180° 畴, 在这种局域场及其应力作用下是有可能长大的^[4,22], 由此导致损伤迹线与其针畴的伴生。

关于发生在反向畴界、微裂纹处的静电斥力, 我们的考虑可由图 7 说明。设一椭圆形空洞中插入一反向片畴, 空洞中的局域场 $E_C = \varepsilon E_0$, 片畴的极化强度 P_r , 则交互作用力

1) 徐良瑛等, 私人通讯。

2) 张家民, 私人通讯。

$F = \varepsilon E_0 \cdot P_s$. 对于 LN 而言, $P_s = 71 \times 10^{-6} \text{C/cm}^2$, 如设 $E_c = 3 \times 10^6 \text{V/cm}$, 可知: $F = 21.7 \text{kg/mm}^2$. 这一值比 LN 晶体的断裂径向应力 ($1-10 \text{kg/mm}^2$)^[20,21] 要大. 我们认为这一应力可使裂纹扩展, 同时它又可使反向畴区压缩范性形变. 由此导致了针畴区的位错蚀坑的增加, 如实验结果所示. 当然, 这些结构破坏性损伤发生在富集 Fe 离子的 (01·2) 面系.

关于为什么发生在光面上的光伤迹线与针畴起于光斑边缘一侧近 P_+ 正端, 我们认为这一现象源于 LN:Fe 晶体的光折变效应中的空间电荷场。大家知道这一电场是由光激载流子主要是电子 ($\text{Fe}^{2+} + h\nu \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e$ (导带)), 在异常光生伏特效应下, 漂移至光斑边缘处为 Fe^{3+} 及其它缺陷所俘而形成的。正如我们的静电显示与晶格畸变衬度像所示; 它在光斑边缘近 P_+ 正端沿 P_+ 方向上最强, 且对于 P_+ 轴为对称。同时我们知道, 当其相干会聚激光辐照时间足够长时, 这些缺陷地区的折射率变化 Δn 达到饱和值 ($10^{-3} \sim 10^{-2}$); 这一电场就可达 10^5V/cm 数量级^[4]。这就是说在 LN:Fe 晶体中这一场强与光照功率密度关系不大; 即使在低功率密度辐照下也能发生, 它与 LN 有着明显的区别。由此可知, 损伤应起于光斑边缘一侧近 P_+ 正端; LN:Fe 的 C 片因光斑面上没有这种空间电荷场而不产生这种损伤; 以及 LN 为什么在这样低的功率密度下不产生这种损伤的原因。

为什么损伤迹线的分布间距大致相近。我们认为这一现象起因于晶体缺陷的衍射光自增强效应。因为一束会聚相干光投射于这些缺陷(微裂纹,细孔,针畴,包裹物,或由静电吸附于表面的污点,以及由(01·2)面上 Fe 离子浓度起伏所致的类生长层)上时,它就会被这些缺陷所散射,散射光与入射光相干,就能成为众多的噪声动力学位相光栅而记录于晶体中。当入射光投射于这些光栅时,它的衍射光就增强了原散射光。显然,增强的衍射光可与入射光再次相干,由此增强光栅中的空间电荷场。LN:Fe 晶体的这种衍射光自增强效应是十分显著的,如图 3 所示,这就是说,一旦损伤迹线发生,则其周围就会形成一准周期的空间电荷场分布,如其辐照时间足够长,相应于明暗条纹处的折射率变化 Δn 达到饱和值(10^{-3} — 10^{-2})时,则其空间电荷场强就可达 10^5V/cm 数量级,由此导致损伤迹线的扩展。显然,它们的分布间距会有大致相近的分布。

总之, LN:Fe 晶体的较低功率密度下的可见激光损伤是一特殊现象。它有赖于 LN:Fe 中的异常光生伏特效应下的空间电荷场;在缺陷处的衍射光自增强效应以及由空洞场所致的击穿效应与发生在畴界或裂纹上的静电斥力等因素。

本工作曾得到钱临照教授、冯端教授的热忱支持与帮助;曾刚、王进雄参加了部分工作,在此一并致谢

参 考 文 献

- [1] Norio, ohnishi, *J. Appl. Phys.*, **16**(1977), 1452.
[2] N. A. Abramov *et al.*, *Ferroelectrics*, **22**(1978), 649.

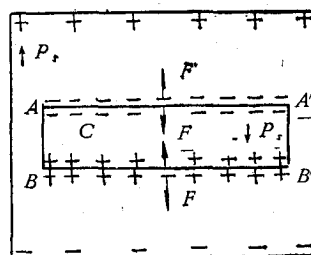


图7 微裂纹,畴界上的静电斥力
 AA' , BB' 表示裂纹; C 表示反
 向片畴; F 为静电斥力

- [3] S. Odoulov *et al.*, *Optics letters*, **10**(1985), 31.
- [4] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (1977), p. 89—108, 457—459.
- [5] W. D. Cornish *et al.*, *Appl. Opt.*, **15**(1976), 1258.
- [6] 温金珂等, *Appl. Phys.*, **A 29** (1982), 195.
- [7] G. A. Alphonse *et al.*, *RCA Rev.*, **37**(1976), 184.
- [8] 张春平, *激光*, **8**, (1981), 59.
- [9] 葛传珍等, *物理学报*, **32**(1983), 1361.
- [10] 唐燕生等, *物理*, **12**(1983), 738.
- [11] 吴仲康等, 全国固体缺陷会议资料, 武汉(1985), 39 页.
- [12] K. Nassau *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**(1966), 983.
- [13] 徐润元等, *新型无机材料*, **4**(1979), 17.
- [14] 吴仲康等, *硅酸盐学报*, 待发表.
- [15] 顾本源等, *中国科学*, (5)(1979), 447.
- [16] 许政一等, *物理*, **8**(1979), 9.
- [17] N. Bloembergen, *Appl. Opt.*, **12**(1973), 661.
- [18] N. Bloembergen, *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-10** (1974), 375.
- [19] 许煜寰等编, *铁电与压电材料*, 科学出版社, (1978), 267.
- [20] Kiyomasa *et al.*, *Rev. Electr. Commun. Lab.*, **23**(1975), 569.
- [21] A. A. Ballman *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **6**(1970), 184.
- [22] 周衡南、蒋树声, *物理学报*, **29**(1980), 374.

LASER-INDUCED DAMAGE IN $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$

WU ZHONG-KANG ZHANG JIA-MIN LIU SI-MIN

WANG HUA-FU ZHANG GUANG-YIN LÜ YONG-BIN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

XU LIANG-YING

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

XU YU-HENG

(Department of Chemistry, Haerbin University, of Technology)

ABSTRACT

We have investigated the surface damage induced by visible laser in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. The laser damage tracks (glide lines and microcracks) and microdomains are produced at $+c$ side of the periphery of light-illuminated regions. These microdomains arise at laser damage tracks and at cylindrical grooves on the surface of sample. We also found that these damage defects in $\text{LN}:\text{Fe}$ can be decorated by space-charges due to photovoltaic effect and they are directly observable between crossed polarizers. Role of the cavity field, the electrostatic repulsive force at the domain boundary and self-enhanced diffraction light induced by physical imperfection on laser-induced surface damage are discussed.