

摘 要

本文从化学键的观点出发,综合考虑离子半径和化合价对离子占位的影响,提出了用键能方法来研究掺杂离子在铌酸锂(LiNbO_3)晶格中的占位以及不同掺杂离子对 LiNbO_3 晶体光学性能的影响。

在 LiNbO_3 晶格中,掺杂离子M通常进入Li位或Nb位形成M-O键,根据键能越相近,化学键的性质越相似,掺杂引起晶格变形越小的观点,分别比较M-O键与正常格位Li-O键和Nb-O键的键能变化大小,判断出掺杂离子优先进入Li位还是Nb位。研究结果表明通过理论计算得到的掺杂离子占位情况与实验结果一致。

通过分析掺杂离子占据不同格位的键能变化情况,发现光折变离子无论占Li位还是占Nb位键能都减小,而抗光折变离子占Nb位时键能增加。根据这一规律提出了用键能标准来区分光折变离子和抗光折变离子,并预测了一些新的抗光折变离子用于指导铌酸锂光学器件的研究与开发。

运用键能方法定量计算了抗光折变离子在 LiNbO_3 晶体中的理论掺杂阈值。以目前研究得最为广泛且阈值浓度最为统一的同成分掺Mg铌酸锂晶体的阈值5.0 mol%为基准,分别计算了未掺杂 LiNbO_3 与掺Mg: LiNbO_3 晶体的键能,比较后发现掺Mg: LiNbO_3 晶体阈值处的键能比未掺杂 LiNbO_3 晶体的键能小2.14 kcal。根据不同抗光折变掺杂 LiNbO_3 晶体在阈值处所呈现出的共性,在相同的生长条件下,所有的抗光折变掺杂离子在阈值处都会使晶体的键能减小2.14 kcal。根据这一推论分别计算了抗光折变离子在同成分和近化学计量比 LiNbO_3 晶体中的理论掺杂阈值,定量计算的结果与实验报道结果很接近。

从晶体化学结构式出发,提出了抗光折变离子在铌酸锂晶体中的掺杂取代机理,并在此基础上研究了晶体键能与缺陷结构之间的内在关系,发现晶体键能与本征缺陷Li空位的变化趋势相反,晶体键能随着掺杂量的增加先增加后减小而后再增加,而Li空位随着掺杂量的增加先减小后增加而后再减小。

论文最后还研究了掺杂 LiNbO_3 晶体的缺陷能级。从晶体结构和化学键的观点出发,提出了计算掺杂 LiNbO_3 晶体缺陷能级的电荷迁移方法,计算结果表明理想的光折变中心在 LiNbO_3 晶格中应当具有适当的能级。通过计算所得到的掺杂离子在 LiNbO_3 晶格中的相对能级大小对开发应用前景广阔的双掺杂非挥发全息存储器件具有很重要的理论指导意义。

关键词: 掺杂铌酸锂晶体; 化学键; 晶体缺陷; 光学性能

Study of Defects and Properties of Doped Lithium Niobate Single Crystals

Abstract

From the viewpoint of chemical bond, a bonding energy model is proposed to study the occupancy and properties of dopants in the lithium niobate (LiNbO_3) single crystals based on the impact of the ionic radii and valence state.

Dopants usually incorporate into Li or Nb sites in the LiNbO_3 crystallographic frame. Generally speaking, the properties of chemical bonds are more similar if they have closer bonding energies. Thus dopants make the crystal lattice change little. According to this opinion, the dopant occupancy in the LiNbO_3 matrix can be determined by comparing the deviation of its bonding energy in different lattice location at both Li and Nb sites. The theoretical occupancy of dopants agrees well with the experimental results.

By analyzing the variation of bonding energy of dopants in different lattice sites (i.e., Li or Nb sites), we find that photorefractive (PR) ions decrease the crystal bonding energy whether they occupy Li or Nb sites, whereas those optical damage resistant (ODR) dopants have the ability to increase the crystal bonding energy when they move to occupy Nb sites. It gives us a bonding energy criterion to distinguish ODR and PR ions and predict some ODR ions to explore new optical devices for the practical applications.

The threshold concentration of ODR ions in the LiNbO_3 single crystals is quantitatively obtained using bonding energy method. Take the reliable threshold value 5.0 mol% of Mg doped congruent LiNbO_3 as reference, the crystal bonding energies of pure and Mg doped LiNbO_3 are calculated and the bonding energy of Mg doped LiNbO_3 at the threshold decreases 2.14 kcal compared to that of undoped congruent LiNbO_3 . The threshold concentration of ODR ions in both congruent and near-stoichiometric LiNbO_3 crystals can be calculated in the light of the same reduced bonding energy (2.14 kcal) at the same growth condition, and it is assumed due to the same property at the threshold of various ODR dopants. The calculated results agree well with the literature reports.

The doping mechanism of ODR ions in the LiNbO_3 crystal is proposed according to the structure formula. The internal relation between crystal bonding energy and defect structure is investigated. We find that with the increased doping concentration, the crystal bonding energy first increase and then decrease and then increase, while the change trend of intrinsic defect Li vacancy is opposite, it first decrease and then increase and then decrease.

In addition, based on the crystal structure and chemical bonding, a charge transfer model is proposed for the calculation of energy gap of defects in LiNbO_3 single crystals. It is shown

that the PR centers should have appropriate energy level in the LiNbO_3 crystals, which provides us a theoretical guide to obtain promising nonvolatile holographic recording devices through incorporating impurities intentionally.

Key Words: Doped Lithium Niobate Single Crystals; Chemical Bond; Defect; Optical Properties

独创性说明

作者郑重声明：本硕士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得大连理工大学或者其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名：何娅研 日期：2007.12.18

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“大连理工大学硕士、博士学位论文版权使用规定”，同意大连理工大学保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

作者签名： 何姝丽

导师签名： 薛永刚

2007年12月17日

引 言

铌酸锂晶体具有优良的电光、声光、光弹、压电、铁电、热释电、光折变、双折射、非线性光学与光生伏打效应等物理特性,实施不同的掺杂后还能呈现出各种各样的特殊性能,因而在声表面滤波器、全息存储、红外探测器、光参量振荡器、隔离器、窄带滤波器、传感器、光子可调谐滤波器、声光器件、光陀螺仪、光波导、光开关、光调制方向耦合器、光通信调制器、干涉仪回转器、高速长途通信器件和倍频器件等领域有着广泛的应用。它是应用于光电子行业各个领域的最基本、最重要的功能材料,被誉为“光学硅”。

通常条件下用提拉法生长的铌酸锂晶体都是一种典型的非化学计量比晶体,存在大量的本征缺陷。晶体的缺陷影响甚至决定了晶体的物理性质和生长质量,因此弄清楚晶体的缺陷结构对优化晶体性能和提高晶体的生长质量具有重要意义。

铌酸锂特殊的晶体结构使得它能掺入各种各样的离子而呈现出丰富多彩的性质和广阔的应用前景,所以引起了人们广泛的研究兴趣。搞清楚掺杂离子在铌酸锂晶格中的占位,不同掺杂离子对铌酸锂晶体光学性能的影响,以及掺杂离子取代机制和阈值效应,无疑对理解晶体的性质,研究其微观物理本质和有目的地开发晶体的用途非常重要。

近年来,人们利用先进的实验设备和方法,通过紫外可见吸收光谱(UV-VIS)、红外振动吸收光谱(IR)、示差扫描量热分析(DSC)、电子-原子核双共振谱(ENDOR)、扩展X射线精细结构吸收谱(EXAFS)、X射线驻波法(NIXSW)、穆斯堡尔谱(Mössbauer)、离子束隧道法(IBC)、电子顺磁共振(EPR)、卢瑟福背散射谱(RBS)等分析手段,对铌酸锂晶体的缺陷结构,掺杂离子在晶体中的占位以及掺杂对铌酸锂晶体结构和性能的影响,进行了大量的研究,并得到了一些可靠性的成果。另一方面,人们从理论上也开展了对铌酸锂晶体缺陷结构和性质的研究,但是目前人们对影响铌酸锂晶体应用性能的缺陷结构还不是很清楚。采用理论计算的手段对这些性质进行研究,揭示铌酸锂晶体结构和性质之间的关系,以达到有效地指导调控铌酸锂晶体性能的目的,为实验提供理论依据。

本课题综合考虑离子半径和价态对铌酸锂晶体缺陷结构和性质的影响,从化学键的观点出发建立了一种新的键能模型,研究了掺杂铌酸锂晶体缺陷结构与性质之间的关系,系统地对离子占位、铌酸锂晶体的抗光折变效应和光折变性质进行研究,得到了铌酸锂晶体的掺杂规律,有助于在得到晶体材料前对晶体进行一些性质上的预测,并对掺杂剂的种类和掺杂浓度进行选择,以得到我们所希望的铌酸锂晶体材料。

1 文献综述

1.1 铌酸锂晶体的性质和用途

光子学与光子技术的发展带动了激光器、激光技术和激光材料的发展,在光学领域引发了一场革命,开创了新的光学研究领域,非线性光学就是在这场革命中出现的光学分支学科之一。非线性光学材料已经成为光电子技术中不可缺少的功能材料,并广泛应用于光信息存储、海底探测、水下通讯、卫星遥感、医疗保健及生物化学等领域^[1-4]。

铌酸锂(LiNbO_3 , 简称 LN)晶体作为一种非线性光学晶体材料,是现在已知居里点最高(1210 °C)和自发极化最大(室温时约 0.70 C/m^2)的铁电体。铌酸锂晶体集非线性、电光、声光、光弹、压电、光折变等功能于一身,不仅具有良好的热稳定性、化学稳定性和机械稳定性,而且易于生长出大尺寸晶体、易加工、成本低,是迄今为止人们所发现的光学性能最多、综合指标最好的人工晶体。目前, LiNbO_3 晶体主要应用于以下几个方面:

1. 由于 LiNbO_3 晶体具有压电性能,可制成压电滤波器,因而在制备声表面波器件中得到应用。此外,压电晶体还可用于制作高频高温换能器及微声器件等^[5]。

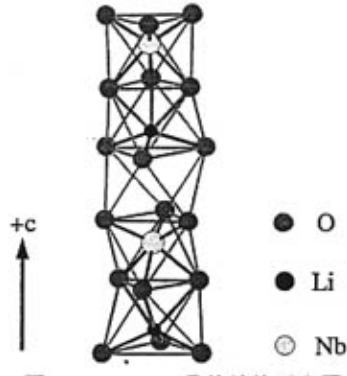
2. LiNbO_3 晶体作为一种非线性光学晶体材料,在光通讯领域亦有广泛应用^[6]。 LiNbO_3 晶体适合制作光的各种控制耦合和传输器件,诸如红外探测器、光学开关、光参量振荡器、集成光学元件等。

3. LiNbO_3 晶体在激光领域主要作为低功率中红外激光器的倍频晶体,由于近年来人工超晶格材料的突破,周期性极化的晶体在激光倍频、环境检测方面同样具有出色的表现^[7]。

4. LiNbO_3 晶体作为光折变晶体在光存储、光放大、光孤子通讯等光学信息处理领域中的应用也是研究的热点^[8]。

1.2 铌酸锂晶体的结构

LiNbO_3 晶体属于三方晶系^[9],其高温顺电相和低温铁电相空间群分别为 $R\bar{3}c$ 和 $R3c$,其结构可视为由氧原子的畸变六角密堆积形成三种氧八面体,最小的八面体由 Nb 离子占据,体积居中的八面体由 Li 离子占据,而体积最大的八面体为空(“V”表示)。在 LiNbO_3 的晶体结构中, Li^+ 和 Nb^{5+} 分别与 O^{2-} 形成六配位,每一个 LiO_6 八面体都由两种 Li-O 键组成,三个较长的 Li-O 键和三个较短 Li-O 键,每一个 NbO_6 八面体都由两种 Nb-O 键组成,三个较长的 Nb-O 键和三个较短 Nb-O 键。阳离子沿+c 轴方向的排布顺序依次为 $\cdots\text{Li}$ 、Nb、V、Li、Nb、V、 \cdots 。图 1.1 是 LiNbO_3 晶体的结构示意图。

图 1.1 LiNbO₃ 晶体结构示意图Fig. 1.1 Schematic drawing of LiNbO₃ single crystals

1.3 研究进展

自从 1965 年 Ballman^[10]成功地用提拉法 (Czochralski technique) 生长出了尺寸较大的铌酸锂单晶后, 人们对铌酸锂晶体进行了广泛而深入的研究, 主要集中在以下几个方面: (1) 晶体生长、晶体结构及缺陷、掺杂离子在晶体中占位研究^[11-14]; (2) 掺杂对 LiNbO₃ 晶体性能的影响^[15,16]; (3) LiNbO₃ 晶体作为基片的光波导器件的研究^[17]; (4) LiNbO₃ 晶体的光折变性能及相关器件的研究^[18,19]; (5) 掺杂稀土元素的 LiNbO₃ 晶体的发光及相关器件的研究^[20]; (6) LiNbO₃ 晶体畸变结构的研究^[21]; (7) 不同 [Li]/[Nb] 比对 LiNbO₃ 晶体性能影响的研究^[22,23]; (8) 化学计量比 LiNbO₃ 晶体的生长及性能研究^[24,25]。这些研究使得人们对 LiNbO₃ 晶体有了较全面的了解, 也促使这种晶体的应用范围变得更加广泛。

1.3.1 铌酸锂晶体的本征缺陷模型

在铌酸锂晶体中, Li⁺和 Nb⁵⁺具有几乎相同的离子半径, 且两者都处于畸变的氧八面体中, 具有相似的晶格环境, 而且由于 Nb-O 键比 Li-O 键强很多, 所以 LiNbO₃ 晶体的实际组分具有偏离其化学计量组分的趋势。一般条件下用提拉法生长的 LiNbO₃ 晶体都处于缺 Li 的状态, 即 [Li]/[Nb] < 1。如此大量的缺 Li, 势必会造成同成分 LiNbO₃ 晶体中存在大量的本征缺陷。关于铌酸锂晶体的本征缺陷结构, 人们已经做了大量的研究工作。详细的 X 射线衍射分析表明 LiNbO₃ 晶体中存在着大量的反位铌 (Nb_{Li})^[26]。根据 Li 的缺少和反位铌 Nb_{Li} 的局域电荷平衡, 研究者们曾提出多种缺陷结构模型, 具有代表性的缺陷模型可归纳为以下三种:

(1) 氧空位模型

氧空位模型首先在 1968 年由 Fay 等人^[27]提出, 其基本观点是: 由于锂的缺少在 LiNbO_3 晶体中形成锂空位, 同时形成相应数量的氧空位来实现电荷补偿, 其晶体化学的结构式可表示为 $[\text{Li}_{1-2x}\text{V}_{2x}][\text{Nb}][\text{O}_{3-x}\text{V}_x]$ 。该模型的直接推论是, $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 偏离理想配比将导致晶体密度的增大。但精确的测量表明, 随着 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比的增大晶体的密度反而减少, 所以目前人们基本上不采纳该模型。

(2) 铌空位模型

1972 年, Peterson 和 Lernevalc^[28]首先提出铌空位模型, 其基本观点是: LiNbO_3 晶体中不存在氧空位, 由于锂的缺少而形成的锂空位全部由铌填满, 形成反位铌 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$, 电荷平衡由铌位形成相应数量的铌空位 $\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$ 来完成。其晶体化学结构式可表示为 $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x}\text{V}_{4x}]\text{O}_3$ 。该模型的特点是晶体中不存在锂空位, 晶体中的主要缺陷为 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 和 $\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$ 。

1986 年, Abrahams 和 Marsh^[26]通过详细的 X 射线实验支持了该模型, 使得该模型曾一度被人们广泛采用。但是, 后来人们逐渐发现这一模型无论从理论上还是从实验上都存在问题。Smyth^[29]首先从理论上对铌空位模型提出质疑。按照铌空位模型, 以 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.942$ 计算, 同成分铌酸锂晶体中应该有 5.9 mol% 的反位铌和 4.7 mol% 的铌空位, 铌酸锂晶体中存在如此大量的高电荷反位铌从能量的角度上看是不合适的。虽然该模型没有完全被否定, 但目前已很少被人采用。

(3) 锂空位模型

锂空位模型由 Lerner 等^[30]在 1968 年首先提出, 其主要观点是: LiNbO_3 晶体中不存在氧空位, 锂的缺少导致锂空位, 为了保持电荷平衡, 一部分铌进入锂位来实现电荷补偿, 其晶体化学结构式可表示为 $[\text{Li}_{1-5x}\text{V}_{4x}\text{Nb}_x]\text{NbO}_3$ 。

锂空位模型与铌空位模型都认为 LiNbO_3 晶体中不存在氧空位, 都预言了反位铌的存在。但铌空位模型中反位铌的数量大约是锂空位模型中反位铌的五倍。在锂空位模型中不存在铌空位, 而在铌空位模型中不存在锂空位。

自从 Iyi 等^[31]在 1992 年发表支持锂空位模型的实验结果后, 已经有大量的包括 X 射线和中子衍射^[32,33]、核磁共振^[34]及拉曼光谱^[35]在内的实验结果都表明锂空位模型更为合适。但是, 除了反位铌和锂空位, LiNbO_3 晶体中还可能存在一些其他的缺陷结构, 如电子被 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ 俘获而形成 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 小极化子, 相邻的一对 $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ 缺陷俘获两个电子而形成双极化子等^[36]。

此外,对铌酸锂晶体的缺陷结构还存在其他的解释,如 Nb_2O_5 团簇结构^[37]、Li 空位和 Nb 空位共存模型^[38]等。

从上面可以看到,对于 LiNbO_3 晶体的本征缺陷结构的研究一直在不断深入和发展,早期的“氧空位模型”被有力的实验数据排除后,代之的是“锂空位模型”。80 年代初到 90 年代后期占主导地位的则是“铌空位模型”,之后对固-液同成分组成 LiNbO_3 晶体的实验研究结果动摇了铌空位模型,这些结果利用锂空位模型可以得到更好的解释。从整体来说,目前锂空位模型占据优势地位。尽管如此,随着实验手段的不断进步和理论方法的不断深入,会推动对 LiNbO_3 晶体缺陷结构的进一步研究。

1.3.2 铌酸锂晶体的非本征缺陷

铌酸锂特殊的晶体结构导致杂质离子很容易进入它的晶格,形成大量的非本征缺陷,影响其物理化学性质。由于铌酸锂晶体中 Li 位和 Nb 位具有相似的环境,杂质离子进入晶体后,很难区分它的占位方式。进入到 20 世纪 90 年代,随着分析方法和技术的进步,测试结果变得更加可靠。近年来,人们采用先进的实验设备和实验方法,较精确地确定了各种离子在晶体中的占位。研究者们将紫外可见吸收光谱(UV-VIS)、红外振动吸收光谱(IR)、示差扫描量热分析(DSC)、X 射线扩展射线吸收精细结构(EXAFS)、原子核反应分析(NRA)、卢瑟福散射(RBS)、质子诱导射线发射(PIXE)和电子-原子核双共振研究(ENDOR)等多种分析手段联合应用于 LiNbO_3 晶体的缺陷结构研究中,获得了大量金属离子在 LiNbO_3 晶体中的占位情况^[14,39-42]。掺杂离子进入到 LiNbO_3 晶格中,它可以取代的离子有如下几种:反位铌 Nb_{Li} 、正常晶格中的 Li 离子和 Nb 离子。掺杂离子取代正常晶格中的 Li 离子是一个比较容易发生的过程,这一取代过程在整个掺杂过程中都可能存在,只是在不同的掺杂浓度时可能有不同的表现。低价掺杂离子取代反位铌应该是一个具有优先权的替代过程;低价掺杂离子取代正常晶格中的铌离子,是一个只有在掺杂浓度较高,晶格中的掺杂离子较多和电荷补偿相对容易时才能发生的过程。具体地说,对于掺镁、锌、镧、钪铌酸锂晶体,其缺陷结构模型与掺杂浓度密切相关。掺杂浓度从低到高变化时,掺杂离子的占位可能经历了以下几个阶段:取代反位铌;取代正常晶格上的锂离子;大量取代 Li 离子而少量取代 Nb 离子;同时取代 Li 离子和 Nb 离子,并形成大量剩余电荷自补偿的缺陷基团。当掺杂量较低时,低于五价的掺杂离子在铌酸锂晶体中占 Li 位,五价离子占 Nb 位,在与高于阈值浓度的镁和锌离子共掺时,四价离子占铌位。其中关于三价离子的占位存在争议,三价离子的占位则可能与掺杂离子本身的特性有关,大致可以认为,价态稳定的三价离子占 Li 位,容易变价的离子同时占 Nb 位和 Li 位^[43]。

1.3.3 铌酸锂晶体的掺杂改性

按照目前普遍认同的锂空位模型,晶体中存在的本征缺陷结构主要为反位铌(Nb_{Li})和锂空位(V_{Li})^[31,44,45]。由于 $LiNbO_3$ 自身结构的特殊性,使得它的晶格能容纳周期表中几乎所有的金属离子,从而使其性能发生很大的变化,这也是铌酸锂晶体引起人们广泛关注的重要原因之一。关于铌酸锂晶体的掺杂改性研究,主要围绕以下三个不同的方面展开。

(1) 光折变敏感离子掺杂

所谓光折变,是指在光照射下致使晶体的折射率发生变化。光折变敏感离子,是指掺入的离子能提供合适的光折变中心,使铌酸锂晶体的光折变性能增强。这类掺杂离子主要为过渡金属离子,如Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Ti、Cu、Rh等^[46]。它们既能够激发又能够俘获 d 电子,在这个过程中充当电荷的施主和受主,并在能隙中形成杂质缺陷能级,从而影响晶体的光折变性能。它们虽不改变晶体的光电性质,但对晶体载流子的迁移参数、光吸收系数和光折变敏感度等影响很大。以效果最为显著的掺铁铌酸锂晶体为例,光折变灵敏度与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的比率有关,这个比率可以通过适当地氧化还原处理或者通过电化学方法加以控制。在掺Fe: $LiNbO_3$ 晶体的光折变效应中,光生伏打机制占很重要的地位,其光生伏打电流依赖于施主 Fe^{2+} 的浓度。光电导则与施主 Fe^{2+} 和受主 Fe^{3+} 二者有关,当 Fe^{2+} 浓度大于 Fe^{3+} 浓度时, Fe^{2+} 上的电子被激发至导带,电子迁移为主;当 Fe^{2+} 浓度小于 Fe^{3+} 浓度时,电子从氧的 p 轨道激发至 Fe^{3+} ,在价带中产生空穴,空穴导电为主。

由于光折变敏感离子化合价的改变影响着晶体的光折变机制,对晶体进行氧化还原处理也能明显地影响其光折变性能。因此,要想获得光折变性能良好的全息存储器件,除了选择合适的掺杂剂种类和浓度,还要选择合适的氧化还原条件。

(2) 抗光折变离子掺杂

抗光折变离子,是指掺杂的离子能够抑制铌酸锂晶体的光折变效应,使其抗光折变性能增强,即使在较高的光强下折射率也不发生改变,从而扩大其在倍频、Q开关、光波导、光调制器等领域的应用。目前已知的抗光折变离子主要有二价 Mg^{2+} ^[47]和 Zn^{2+} ^[48],三价 In^{3+} 和 Sc^{3+} ^[49],以及四价 Hf^{4+} ^[50]和 Zr^{4+} ^[51]。这类离子基本上都是满壳层结构,不能作为施主或受主提供或俘获电子,但可以提高晶体的光电导和暗电导,降低晶体的光折变灵敏度和光折变饱和值。关于掺杂离子的抗光折变机理,人们开展了大量的研究工作,认为掺入一定量的抗光折变离子后,本征缺陷(反位铌 Nb_{Li} 和锂空位 V_{Li})浓度发生变化,结果使光电导大大提高,从而导致光生伏打电场下降引起光折变效应减弱,抗光折变能力增强。

(3) 激光离子掺杂

激光离子掺杂,主要是指掺入稀土离子,并对其吸收、激发、发射、荧光寿命等各种光谱性能进行研究,以获得激光晶体材料。铌酸锂晶体是一种激光活性介质,掺入不同的稀土离子就能够发出不同特征频率的激光,已有报道的发光掺杂包括 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 等。当把铌酸锂晶体作为单独的发光介质时,发光效率不高,利用抗光折变能力较强的 $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ 或 $\text{Zn}:\text{LiNbO}_3$ 代替纯 LiNbO_3 作为激光基质材料,效果更好。因此,人们研究了 $\text{Nd}:\text{Sc}:\text{LiNbO}_3$ ^[52]、 $\text{Nd}:\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ ^[53]、 $\text{Er}:\text{Sc}:\text{LiNbO}_3$ ^[54]、 $\text{Tm}:\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ ^[55]等晶体,发现当同时有高浓度的抗光折变离子掺入时,稀土离子的光谱性质发生了变化,产生一些新的发射峰,且各组发射峰的相对强度也有所改变,这主要是因为稀土离子的占位发生了变化,从Li位移到了Nb位,周围环境配位场的不同导致了其光谱性质出现差别。

虽然对铌酸锂晶体掺杂改性的研究在实验上取得了许多进展,但是对于掺杂铌酸锂晶体的缺陷结构和掺杂离子对晶体光学性质的影响仍缺乏系统和深入的认识。因此采用合适的理论方法对掺杂铌酸锂晶体的缺陷和性质进行研究,可以揭示这类材料结构和性能之间的关系,并为实验提供理论依据,这对于新材料的设计有很重要的意义。

1.4 本课题的研究内容与意义

1.4.1 课题的研究内容

(1) 从化学键的观点出发,综合考虑离子半径和化合价对掺杂 LiNbO_3 晶体结构和性质的影响,提出了计算 LiNbO_3 晶体各种化学键(包括Li-O键、Nb-O键和 Nb_{Li} -O键)以及掺杂 LiNbO_3 晶体各种化学键(包括M占Li位时形成的M-O键和M占Nb位时形成的M-O键)的键能。

(2) 根据化学键的本质特征,将M-O键的键能分别与正常格位的Li-O键和Nb-O键的键能进行比较,通过比较键能的变化来确定掺杂离子在 LiNbO_3 晶格中的占位情况。如果掺杂离子M占Li位时的键能变化小于M占Nb位时的键能变化,则认为M离子优先占Li位;反之,则认为M离子优先占Nb位。

(3) 提出用键能标准来区分光折变离子和抗光折变离子,并预测了一些新的抗光折变离子。根据不同掺杂离子占据Li位或Nb位时的键能变化规律,即:光折变离子无论占Li位还是占Nb位键能都减小;而所有的抗光折变离子都是先占Li位后占Nb位,且占Li位时键能减小,占Nb位时键能增加。根据这一规律预测了一些新的抗光折变离子,有利于指导新材料的设计和研究。

(4) 将化学键的微观键能转化为整个晶体的宏观键能, 建立了一种从理论上定量计算掺杂离子阈值浓度的方法。以目前研究得最为广泛且实验结果最为可靠的同成分掺镁铌酸锂为参考点, 将阈值处晶体的键能与同成分未掺杂 LiNbO_3 晶体的键能进行比较, 发现阈值处晶体的键能减小了 2.14 kcal。因此, 在相同的生长条件下, 认为所有的抗光折变离子在阈值处均使晶体的键能减小 2.14 kcal。按照这一结论我们分别计算了抗光折变离子在同成分和近化学计量比 LiNbO_3 晶体中的理论掺杂阈值浓度, 定量计算结果与实验结果相差不大。

(5) 按照锂空位模型, 利用晶体化学结构式提出了抗光折变离子在 LiNbO_3 晶体中的取代机制。在此基础上研究了晶体键能与缺陷结构之间的内在关系, 并从晶体键能和缺陷结构的角度对阈值现象进行了合理解释。

(6) 在晶体结构和化学键的基础上, 用我们提出的电荷迁移模型系统地计算了掺杂离子在 LiNbO_3 晶体中能隙大小。根据杂质缺陷中心在 LiNbO_3 晶体中的相对能级大小, 发现在双掺杂铌酸锂晶体中, 能级较深的缺陷中心与能级较浅的缺陷中心之间的能级差越大, 晶体的衍射效率越大, 越有利于全息存储。根据这一规律, 我们预测了一些新的双掺杂离子组合用于制备性能更加优良的非挥发全息存储器件。

1.4.2 选题的意义及创新点

研究掺杂离子在铌酸锂晶格中的占位、掺杂引入的缺陷结构以及掺杂离子对铌酸锂晶体光学性能的影响, 不仅能够获得晶体结构与性质之间更直接的关系, 而且还能够对铌酸锂晶体的抗光折变效应和光折变机理进行系统地研究, 从本质上去认识掺杂铌酸锂晶体所呈现的各种光学性能, 得到 LiNbO_3 晶体的掺杂规律, 从而在得到晶体材料前对晶体进行一些性质上的预测, 对掺杂剂的种类和掺杂浓度进行选择, 以得到我们所希望的 LiNbO_3 晶体材料。目前国内外已有大量关于 LiNbO_3 晶体掺杂改性的实验研究, 但是理论上的研究特别是探讨晶体结构与性能关系的研究却很少, 本课题的研究能很好的弥补这一不足, 从而进一步推动 LiNbO_3 晶体掺杂改性的深入研究。故本课题不仅具有很强的理论意义, 而且对实验研究的发展具有很重要的指导意义。

创新点在于考虑了离子半径和价态, 用化学键键能的方法对掺杂 LiNbO_3 晶体的缺陷结构和性质进行了定量研究, 获得了离子在 LiNbO_3 晶体中的掺杂规律。首先考察了掺杂离子在铌酸锂晶格中成键后的键能变化, 提出简单判定掺杂离子占位的化学键键能方法, 并提出用键能标准区分抗光折变离子和光折变离子。其次发现了掺杂 LiNbO_3 晶体的键能在阈值处都要减小 2.14 kcal 这一规律, 并在此基础上定量地计算了掺杂离子在 LiNbO_3 晶体中阈值浓度, 对阈值现象进行了合理解释。

2 晶体的化学键方法

2.1 化学键概念的提出与发展

化学键的概念是在总结长期实践经验的基础上建立和发展起来的,用来概括观察到的大量化学事实,特别是用来说明原子为何以一定的比例结合成具有确定几何形状的、相对稳定和相对独立的、性质与其组成原子完全不同的分子。开始时,人们在相互结合的两个原子之间画一根短线作为化学键的符号。自从发现电子后,1916年路易斯(Lewis)等提出了原子价的电子理论。认为原子价可以分为共价和电价两种,共价是由两个原子共用一对电子构成的,电价是由正负离子之间的库仑引力构成的,原子在化合时失去、获得或共享电子,其目的是使它们的外层电子形成稳定的结构,并指出原子间的相互作用是价电子和各原子核的相互作用。量子理论建立以后,海特勒-伦敦(Heitler-London)通过氢分子的量子力学处理,说明了氢分子稳定存在的原因,原则上阐明了化学键的本质是相邻原子间强烈吸引的相互作用,并且知道了化学键有多种类型,其中主要的三种是电价键、共价键和金属键。通过以后许多研究者,特别是鲍林(Pauling)和马利肯(Mulliken)的工作,人们对化学键的本质和相关概念的理解才日趋完善,并从不同角度提出化学键的定义、模型和定量化方法,为一些物理和化学问题的解释提供方便。

晶体中的化学键性质对分析和研究晶体的物理性质十分重要。20世纪60年代末,从事物理学研究的Phillips和Van Vechten^[56]首先提出了介电描述的化学键理论,或者称为PV理论。它以晶体的介电性质为依据,定义了化学键性质的定标和晶体中各个微观参数之间的关系,该方法只需要介电常数一个实验参数,因而具有很严格的理论性。PV理论在半导体型晶体中的应用很成功,例如用于键结构、键性质、非线性光学系数、压电系数、弹性系数、光学极化率和能带结构等物理性质的定量计算。但是PV理论的研究对象主要是针对结构简单的 $A^N B^{8-N}$ 型化合物晶体,对复杂晶体尚不能进行研究,这种情况不仅影响到晶体化学键理论的发展,同时也使很多研究无法深入。Levine^[57]曾致力于发展这个理论方法的广泛应用,并将其成功地推广到 $A_m B_n$ 型系列化合物晶体的化学键研究中。但是由于缺乏基本概念引入和系统处理方法,他能够解决的最复杂研究对象是结构为 ABC_2 型的系列化合物晶体,而对包括多种元素、结构复杂的晶体,Phillips、Van Vechten和Levine都未能找到合适的解决办法。直到1991年张思远研究员提出复杂晶体的介电描述理论^[58],才使得复杂晶体中的化学键研究出现新的契机,在此基础上晶体化学键的研究得到了很好的发展,获得了丰硕的研究成果^[59,60]。近年来,随着研究体系复杂性的增加,合理的简化处理过程就显得尤为重要。国际学术界早已经开始广泛接

纳和应用晶体的化学键概念，并将之统称为 Philips–Van Vechten–Levine–Xue 键理论，简称为 PVLX 理论^[61]。这个理论是目前能够对晶体的各部分基元贡献进行定量计算的唯一手段，为材料设计和性质预测提供了可能性。

2.2 化学键方法的基本原理

2.2.1 鲍林电价规则

19 世纪 20 年代末，鲍林 (Pauling) 在大量含氧酸盐晶体结构资料的基础上，系统总结了关于离子化合物晶体结构的五个规则^[62]：(I) 在离子晶体中，每一正离子周围形成一个负离子配位多面体，正负离子的距离取决于离子半径之和，而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比；(II) 在一个稳定的离子晶体结构中，每个负离子的电价等于或近似等于与之相邻的各正离子静电键强度的总和。(III) 在配位结构中，共用棱特别是共用面会降低整个结构的稳定性。(IV) 在含有一种以上正离子的晶体中，电价较高、配位数较低的正离子配位多面体之间尽量不结合。(V) 在同一晶体中，不同的原子种类数一般趋向于尽量少。这些结构规则对诸如硅酸盐结构化学规律的总结和研究起了重大的推动作用，而且为研究晶体结构提供了新的思路和方法。其中，电价规则是鲍林五个规则的核心，它可表述为：

$$\zeta = \sum_i S_i = \sum_i \frac{\omega_i}{\nu_i} \quad (2.1)$$

式中， ζ 为负离子的电荷； S_i 是 i 种正离子至每一配位负离子的静电键强度； S_i 定义为 ω_i/ν_i ， ω_i 是正离子的电荷数， ν_i 是其配位数。这一规则的物理基础在于：如果在结构中正电位较高的位置安放电价较高的负离子时，结构会趋于稳定，而某一正离子至该负离子的静电键强度 ω/ν 正是有关正离子在该处所引起正电位的量度。正、负离子间的库仑作用力从本质上说是没有饱和性和方向性的，因此晶体中每对离子（不论是同号还是异号离子）都对形成晶体的晶格能有一定贡献。这种贡献所对应的项在马德隆常数的展开式中有所反映。这种对离子相互作用的考虑，对推引晶格能的定量计算公式是绝对必要的。作为对比，在鲍林电价规则中则特别鲜明地突出了离子电价（即离子所带电荷数） ω 与离子最邻近异号离子数（即配位数） ν 的作用，并以 ω/ν 这个简单的量作为静电键强度的量度。显然，这是一个既有其物理基础，又带有一定“经验”色彩的方法，它突出了离子化学键的主要特征。

鲍林电价规则高度概括了离子晶体中配位多面体及其连接方式的规律，对晶体结构中化学键的层次、化学组成、化合物的稳定性均作了明确的说明，并且突出了近邻化学键的作用，但这个规则只是近似的，存在一定的误差。

2.2.2 键价理论

鲍林电价规则的科学性已经接受了半个多世纪的检验,在1980年1月专门召开的讨论晶体中的结构与键合问题的报告会上,结合已有的大量晶体结构的信息(至1985年,每年测定晶体结构的数量已达四千以上),将这一著名规则进一步发展成键价理论(Bond-Valence Theory)。

键价理论认为,原子的价将分配在它所参与在各个键上,使每个键均具有一定的键价 s ,并符合价和规则。键价理论是以大量实测立体结构的数据信息为基础,把鲍林电价规则向更定量的方向发展,基本概念清晰,方法简单易行,便于在晶体结构和性能研究中应用推广。

键价的高低实为键的强弱的一个量度,较高的键价应与较短的键长相对应,较低的键价应与较长的键长相对应。70年代Brown等学者提出了下列键价-键长的指数关系式,

$$s = (d_0/d)^{-N} \quad (2.2)$$

其中, s 为键价; d 为键长; N 为经验参数; d_0 是与原子种类、价态有关的经验常数,对于不同的化学键,它已根据ICSD中大量的经验数据确定出来了^[63],这一指数关系为沟通键价与晶体结构中化学键的键长提供了渠道,是键价理论得以发展的重要基础。

2.3 化学键方法的应用

晶体是由组成的原子或离子靠它们之间的化学键而结合的,在三维结构中以重复性的结构单元存在。在晶体结构中,晶体的化学键是反映晶体中各组成离子之间的相互作用的一个重要特征,晶体中的化学键行为和相关参数是这种相互作用的重要表征参量,而这种相互作用又代表的是晶体结构的一个综合特征。因此,晶体的组成化学键是人们理解其结构与性能关系的一个有效手段,从一定意义上说晶体化学键的观点提供了一个从微观角度计算、分析及预测晶体非线性光学倍频效应、生长特性及缺陷控制等宏观物理化学特征的非常有意义的理论方法,有助于我们实现光电功能晶体材料的结构设计 with 性能预测,现从以下四个方面分别阐述^[64]。

2.3.1 晶体结构分析

在锂空位模型的基础上,我们利用化学键方法分析了LiNbO₃晶体中的缺陷结构^[65]。我们将Nb_{Li}⁴⁺及其电荷补偿体V_{Li}⁻作为缺陷簇处理,旨在研究缺陷周围原子的成键情况以及缺陷间的关系。结果表明缺陷附近的Nb-O平均键长要比正常位置的键长短,即Nb_{Li}缺陷存在局部的晶格收缩现象。利用这一结果较好的解释了缺陷对LiNbO₃晶体畴壁运

动的束缚作用,加深了对缺陷在 LiNbO_3 晶体畴工程中作用的理解,同时也对缺陷的微观结构有了深刻认识。

晶体铁电畴工程可以认为是“在晶体中生长晶体”。 LiNbO_3 晶体铁电畴因其对晶体物理性质的重要影响而受到人们的广泛关注。以前的研究工作着重于制作精细微畴图案应用于功能器件的生产,而目前的研究则侧重于铁电微畴形成特征的机理分析。我们在理解 LiNbO_3 晶体结晶学结构和化学键特征的基础上,探讨了 LiNbO_3 晶体+Z 面在微畴反转和化学蚀刻中速度差异的结构根源^[66]。对今后进一步探索铁电畴各种精美结构的形成机理和实现有目的制作多种微畴图案具有重要的参考价值。此外,这方面的深入研究也将进一步拓宽光子学晶体的研究范围。

运用化学键方法系统地研究了 ABO_3 钙钛矿型化合物的结构稳定性和形成性规律,提出了 ABO_3 钙钛矿型化合物的结构稳定性的必要条件,为制备功能材料提供了新思路,对于探索和发现新的 ABO_3 钙钛矿型化合物具有指导意义^[67]。

2.3.2 多功能晶体材料结构设计

硼酸盐是非线性光学(NLO)晶体材料中的一个很庞大的家族,因基本结构单元(FBB)丰富多样而极具研究价值。化学键键价理论中的模型参数 d_0 对研究硼酸盐的结构和性质非常重要。以无机晶体结构数据库(ICSD)为数据来源,对 758 个结晶学 R 因子小于 0.1 的硼酸盐的 B-O 键的键价参数 d_0 进行详细的计算分析^[68]。针对各种不同的 FBB 给出更为精确的参数 d_0 , 结果表明 FBB 的详细构型、含水与否及填隙的卤素离子和其他阴离子基团的存在都是影响 d_0 值的因素。硼酸盐晶体的 NLO 性质与 B-O 键的结构特性密切相关,键价参数 d_0 与由化学键方法计算得到的最大非线性张量系数(d_{ij}^{\max})之间存在着线性关系,这表明 d_0 可以作为预测新型 NLO 硼酸盐晶体的有用参数。

氢键在化合物中,尤其在含水化合物中是一种重要而特殊的化学键。通过调节氢键使其在晶体中具有最优的几何构型和空间方向,从而获得优良的结晶学结构以及 NLO 晶体材料,是人们利用氢键的特殊性设计晶体材料的基本思想。尽管氢键的键价参数 d_0 一直存在着争议,但是在具体应用时都未能对 O-H 和 H...O 键部分加以详细区分。基于同核 O-H...O 氢键体系中较强的 O-H 键和较弱的 H...O 键是两种不同的化学键的思想,它们应当具有不同的键价参数 d_0 。从两个截然不同的角度分析了氢键的微观性质,一从静电作用入手,以库仑定律描述氢原子单个价电子的静电分布情况^[69];二从几何构型出发,利用黄金比率在原子物理中的特殊作用分析氢键的键长^[70]。结果表明,氢键的键价参数 d_0 与相应的键长数据之间存在较好的线性关系,为氢键键价的评价提供了一个新思路,在新型硼酸盐 NLO 晶体的结构与模拟中具有重要的应用价值。

2.3.3 晶体性质研究

在对铌酸锂晶体非线性光学性质的研究中,为了能更加有效地对其性能进行调控,我们采用化学键方法开展了一系列工作^[45,71-73],分析了 LiNbO_3 晶体组成化学键与非线性光学性质之间的关系,提出了铌位依赖、锂位敏感的理论模型,指出了 LiNbO_3 晶体非线性光学性质依赖于铌格位的占据情况、对锂格位的占据情况十分敏感的内在本质。进一步的工作还利用化学键键价理论考察了 LiNbO_3 晶体相转变、铁电畴反转^[74]、晶体生长以及掺杂等过程^[41,75]。这个方法在对 LiNbO_3 晶体宏观物理性能控制上具有重要的指导意义。

在铌酸锂晶体众多物理化学性质中,居里温度既容易测定又对晶体组成非常敏感,因此被用于表征晶体化学组分和性质变化。晶体的物理性质可以被看作是所有微观组成化学键贡献累加的宏观表现,它强烈地相关于晶体的化学组成。基于上述考虑,我们以晶体化学键方法为基础,提出了一种以化学键键能为手段的新方法来研究铌酸锂晶体结构、组成与居里温度 (T_c) 和自发极化率 (P_s) 的关系^[76],理论预测的结果与先前文献报道的实验结果一致。我们提出的这种方法完全源于铌酸锂晶体结构和化学键的精确分析,因此避免了外界因素(例如实验条件、人为因素等)对 T_c 和 P_s 变化的不利影响,进而得到更准确的数据。该方法更有利于从本质上理解铌酸锂晶体 T_c 和 P_s 的变化,进而为研究铌酸锂晶体的铁电行为奠定基础,同时也在晶体微观化学键和宏观物理化学性质之间搭建起一座桥梁。

2.3.4 晶体生长与性能调控

晶体生长本质是一个在指定体系中化学键的断裂与重组的过程,我们从晶体化学键的概念出发,采用形式更为简单的化学键模型对晶体组成化学键进行能量分布的定量计算,并考察化学键在不同结晶学方向及生长过程中的详细变化情况,提出了结晶生长的化学键合理论^[77],即通过分析结晶过程中各个晶面的相对生长速度与晶体组成化学键及生长单元构型之间的相互关系,采用键价模型计算了结晶过程中生长单元之间所形成的化学键的键价,并以此键价的空间分布来衡量各个可能晶面的相对生长速度。在不同的生长条件下,分别研究了磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 晶体的生长外型,结果显示,这种理论方法对于研究晶体的实际外型随生长条件的变化具有很好的适用性^[78]。此模型的特点是将生长过程中的结晶能转化为易于分析计算的化学键价,通过分析测定结晶过程中所形成的生长单元结构及晶体的组成化学键,可以更加深入的理解晶体的生长形态及结晶过程,并对调控实际晶体的生长提供必要的理论依据。

通过开展晶体结构与晶体生长技术之间的研究,可以获得晶体在自由生长条件下的理想形貌,从而解释或预测晶体生长并考察生长的控制因素等。基于这种思想,我们还计算了氧化镁晶体的生长形态及其解理面^[79],与实验结果基本相符。另外,从铈酸锂的晶体结构出发,利用化学键方法研究了它的结晶习性、生长机理等^[80]。由此我们可以从结晶化学键合理论入手来研究的晶体微观生长机理,研究晶体中各组成离子在不同的结晶方位上和溶液(或熔体)中的化学键合结构,研究不同化学键合结构相对应晶面族的生长速率和晶体结晶形貌,同时还可以关注不同维度的化学键合结构在晶体各个面族上叠合时的速率变化。我们的工作充分说明了以结晶生长的化学键合理论为着眼点来理解晶体生长是很有意义的,该理论为进一步深入理解晶体的结晶习性提供了一个重要的研究途径。

以上对化学键方法的特殊应用进行了总结和归纳。化学键方法的具体应用还包括很多方面,这里介绍的并不能包括其所有的内容,其它基本应用可以参看文献^[64,81]。

3 掺杂铌酸锂晶体的缺陷结构和性质研究

3.1 理论模型

键能是化学键稳定性的标志,而键价是化学键强度的一种度量,因此键能与键价之间必然存在某种特定的关系。1985年 Ziolkowski 和 Dziembaj^[82]研究表明键能 E 与键价 s 之间存在线性关系,即

$$E=Js \quad (3.1)$$

其中, E 为键能; J 为常数; s 为键价。实验结果证明了以上分析的合理性与正确性,这为从键价来研究化学键的性质提供了依据。众所周知晶体中化学键的键能是很难计算或测定的。对于简单的化合物,各键均匀分布,可用分子的平均原子化能来近似表征键能。但对于化学键分布不均匀的复杂化合物,键能的测定就难以实现了。 $E \sim s$ 关系的建立为计算晶体中化学键的键能和研究其性质提供了一种简单而实用的方法。

LiNbO_3 晶体的物理性质强烈地依赖于晶体中的缺陷结构,晶体中的掺杂离子极其敏感地影响着 LiNbO_3 晶体的性能。因为 LiNbO_3 晶体中 Li 位和 Nb 位具有相似的环境,掺杂离子进入晶体后,很难区分它们是占据 Li 位还是 Nb 位。近年来,随着分析方法和技术的不断提高,才得到金属离子在 LiNbO_3 晶体中占位的一些可靠性的实验结果^[14]。

关于掺杂离子在铌酸锂晶体中的占位,人们也进行了理论上的深入研究,并得到了一些规律性的研究成果^[46]。一个杂质离子能否取代某一正常格位上的本征离子,首先要看这两种离子的元素电负性是否相近。只有那些与本征离子电负性相近的杂质离子,才能有效地与周围离子形成相似的化学键,维持晶体结构的一致性。一般地说,非金属离子与非金属离子之间,或者金属离子与金属离子之间,彼此互相取代是允许的,而非金属离子与金属离子之间的取代是不允许的。杂质离子总是取代那些与之电负性相近的本征离子,若晶体中有两种离子的元素电负性相近,那么杂质离子将取代与之电负性最相近的本征离子。还有人提出从离子半径的角度来考察离子的取代,即两种可以彼此取代的离子,其半径之间的差别须小于 15%,才能保证取代前后晶格体积变化不大。

Rebouta 等人^[83]借助计算机模拟,得到了掺杂离子在 LiNbO_3 晶体中占位的经验性规律:若 R_{M-O} 超过 LiNbO_3 晶体中 Li-O 键的平均键长 R_{Li-O} (2.15 Å),则掺杂离子占据 Li 位,且相对于标准 Li 位有一附加位移;若 R_{M-O} 小于 LiNbO_3 晶体中 Nb-O 键的平均键长 R_{Nb-O} (2.00 Å),则掺杂离子既可能占据 Li 位,又可能占据 Nb 位。这个模型的不足之处是没有考虑晶体中大量存在的本征缺陷。越来越多的实验证据表明掺杂金属离子通常是通过取代 Nb_{Li} 进入 Li 位,而不是直接取代正常格位的 Li 离子。另外,离子的

价态也是影响离子取代位置的主要因素。Kling^[84]提出化合价低于+5 价铌离子的掺杂离子将占 Li 位, 否则就占 Nb 位。Donnerberg 等人^[85]运用离子壳层模型 (Ionic-shell-model) 和 Mott-Littleton 近似, 得到如下结论: 二价和三价掺杂阳离子优先进入那些被 Nb 占据的 Li 位, 即优先取代 Nb_{Li} 缺陷。

综合众多学者的研究和实验结果, 掺杂离子的价态和半径是影响离子占位的主要因素, 因此, 通过建立以下键能模型进行定量计算, 可以得到掺杂离子在 LiNbO₃ 晶体中占位情况^[86],

$$E_{M-O} = J \cdot s \cdot \left(\frac{V_A}{V_M} \right) \quad (3.2)$$

其中, E_{M-O} 表示 M-O 键的键能, 单位为 kcal/mol; V_A 是晶体中离子的化合价; V_M 是掺杂离子的化合价。根据方程 3.2 可以分别计算出 LiNbO₃ 晶体和掺杂 LiNbO₃ 晶体中各种化学键的键能。图 3.1 是 LiNbO₃ 晶体的晶胞结构图, 三种化学键的键能大小均表示在其中。

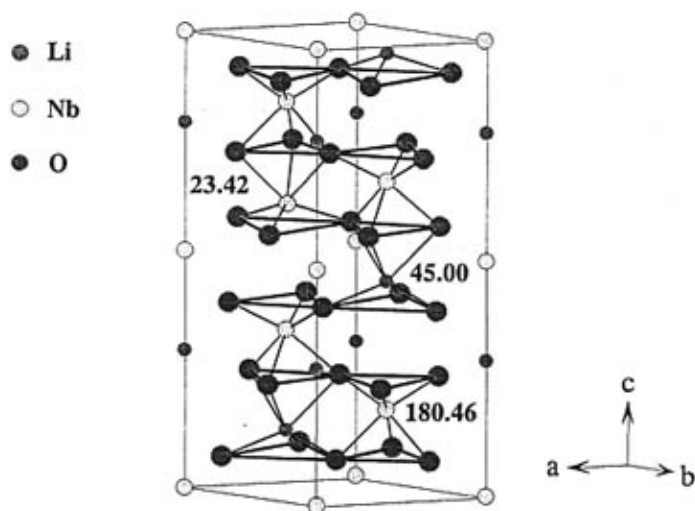


图 3.1 铌酸锂晶胞中三种化学键的键能 (kcal/mol)

Fig. 3.1 The bonding energy of three kinds of chemical bond in the LN unit cell (kcal/mol)

3.2 掺杂离子在铌酸锂晶体中的占位分析

从化学键的性质出发,通过键能来研究掺杂离子在铌酸锂晶体中的占位。一般来说,化学键的键能越相近,则说明化学键的性质越相似,掺杂引起的晶格变形越小。因此,可以通过比较化学键的键能变化大小来确定掺杂离子在 LiNbO_3 晶格中究竟是优先占 Li 位还是优先占 Nb 位,

$$\Delta E = E_{M-O} - E_{A-O} \quad (3.3)$$

其中, ΔE 代表掺杂离子 M 占 Li 位或 Nb 位时的键能变化; E_{M-O} 代表掺杂离子 M 与 O 所形成的化学键的键能; E_{A-O} 代表晶体中 Li-O 键或 Nb-O 键的键能。若 M 离子占 Li 位时的键能变化小于 M 占 Nb 位时的键能变化,即 $|\Delta E^{\text{Li}}| < |\Delta E^{\text{Nb}}|$, 则说明 M 占 Li 位形成的 M-O 化学键的性质与 Li 格位 Li-O 化学键的性质更相近,即 M 占 Li 位时对晶格的影响较小,因而 M 会优先占 Li 位;相反,若 M 离子占 Nb 位时的键能变化小于 M 占 Li 位时的键能变化,即 $|\Delta E^{\text{Nb}}| < |\Delta E^{\text{Li}}|$, 则说明 M 占 Nb 位形成的 M-O 化学键的性质与 Nb 格位 Nb-O 化学键的性质更相近,即 M 占 Nb 位时对晶格的影响更小,因而 M 会优先占 Nb 位。

3.2.1 抗光折变离子在铌酸锂晶体中的占位

根据方程 3.3, 计算了抗光折变 (ODR) 离子分别占 Li 位和 Nb 位时的键能变化, 并通过比较键能变化大小确定了它们在铌酸锂晶格中的占位情况, 结果见表 3.1, 实验报道结果也列在表 3.1 中。

表 3.1 抗光折变 (ODR) 离子在 LN 晶格中的占位

Tab. 3.1 Occupancy of optical-damage-resistant (ODR) ions in the LN crystallographic frame									
Typical	ΔE^{Li}	ΔE^{Nb}	Occupancy		Predicted	ΔE^{Li}	ΔE^{Nb}	Occupancy	
ODR ion	(kcal/mol)		present work	available report	ODR ion	(kcal/mol)		present work	available report
Mg^{2+}	-9.57	92.52	Li	Li	Co^{2+}	-12.63	68.93	Li	Li
Zn^{2+}	-18.37	24.73	Li	Li	Ni^{2+}	-15.60	46.03	Li	Li
In^{3+}	-14.96	50.99	Li	Li	Cd^{2+}	-6.22	118.32	Li	Li
Sc^{3+}	-3.97	135.64	Li	Li	Pd^{2+}	-11.68	76.23	Li	
Hf^{4+}	-8.22	102.91	Li	Li	Sb^{3+}	-11.52	77.48	Li	
Zr^{4+}	-8.17	103.31	Li	Li	Bi^{3+}	-4.49	131.64	Li	

从表 3.1 中可以看出, 所有抗光折变离子占 Li 位时的键能变化均小于它们占 Nb 位时的键能变化, 即 $|\Delta E^{\text{Li}}| < |\Delta E^{\text{Nb}}|$, 因此可以得出结论: 所有的抗光折变离子均优先占 Li 位。以典型的抗光折变离子 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 In^{3+} 、和 Sc^{3+} 为例, 实验上已经毫无疑问地证明了在较低的掺杂浓度下, 它们均优先占 Li 位^[87-90], 这与我们从理论上定量分析得到的结果一致。

3.2.2 光折变离子在铌酸锂晶体中的占位

关于三价离子如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 等光折变离子在 LiNbO_3 晶体中究竟是优先占 Li 位还是优先占 Nb 位, 不同的研究者给出的结果不一样。针对这一颇具争议的实验结果, 我们从理论上对光折变离子的占位情况进行了研究, 研究结果见表 3.2。

表 3.2 光折变 (PR) 离子在 LN 晶格中的占位
Tab. 3.2 Occupancy of photorefractive (PR) ions in the LN crystallographic frame

Typical PR ion	ΔE^{Li} (kcal/mol)	ΔE^{Nb} (kcal/mol)	Occupancy		Predicted PR ion	ΔE^{Li} (kcal/mol)	ΔE^{Nb} (kcal/mol)	Occupancy	
			present work	available report				present work	available report
Cu^{2+}	-19.59	15.29	Nb	Nb, Li	Ga^{3+}	-24.02	-18.85	Nb	
Fe^{3+}	-22.67	-8.41	Nb	Nb, Li	As^{3+}	-24.54	-22.80	Nb	
Cr^{3+}	-22.05	-3.67	Nb	Nb, Li	V^{4+}	-25.39	-29.36	Li	
Al^{3+}	-23.38	-13.91	Nb	Nb, Li	Os^{4+}	-24.19	-20.13	Nb	
Mn^{4+}	-31.42	-75.87	Li	Li	Sn^{4+}	-23.24	-12.78	Nb	
Ti^{4+}	-21.38	1.54	Nb	Li	Pb^{4+}	-22.84	-9.75	Nb	
Ru^{4+}	-26.14	-35.18	Li	Li	Te^{4+}	-25.29	-28.61	Li	
Rh^{3+}	-22.81	-9.47	Nb						

理论研究结果表明, 除了 Mn^{4+} 、 Ru^{4+} 、 V^{4+} 和 Te^{4+} 离子优先占 Li 位外, 其它的光折变离子均优先占 Nb 位, 而更多的实验结果表明部分光折变离子除了占 Nb 位还有可能占 Li 位^[91-94], 这种现象可以通过 LiNbO_3 晶体中存在的本征缺陷反位铌 Nb_{Li} 来解释。 LiNbO_3 晶体中 $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{O}$ 键的键能为 23.42 kcal/mol, 与光折变离子 M 占 Nb 位形成 M-O 键的键能相比, 它与光折变离子取代反位铌 Nb_{Li} 时形成 M-O 键的键能更接近, 所以光折变离子也具有优先取代反位铌 Nb_{Li} 即占 Li 位的可能。

3.2.3 稀土离子在铌酸锂晶体中的占位

由于稀土离子的半径较大，因此，往 LiNbO_3 晶格中掺入稀土离子一直比较困难。当各种光学质量优良的稀土掺杂铌酸锂晶体被生长出来以后，人们对于稀土 (RE) 离子在 LiNbO_3 晶格中的占位也进行广泛而深入的研究^[14]，一些主要的研究结果见表 3.3，其中还包括部分过渡金属 (TM) 离子。

表 3.3 不同实验技术条件下稀土离子和过渡金属离子在 LN 晶格中的占位

Tab. 3.3 Summary of the lattice location of RE and TM ions in LN obtained by different techniques

RE ion	Radius (Å)	Lattice site	Technique	TM ion	Radius (Å)	Lattice	Technique
Yb^{3+}	0.94	Li (-0.30 Å)	RBS	Mn^{2+}	0.80	Li	EXAFS
Ho^{3+}	0.97	Li (-0.38 Å)	RBS	Fe^{3+}	0.64	Li	PIXE
Eu^{3+}	1.02	Li (-0.40 Å)	RBS	Ni^{3+}	0.63	Li	EXAFS
Nd^{3+}	1.08	Li (-0.40 Å)	RBS	Ti^{4+}	0.68	Li	PIXE/EXAFS
Pr^{3+}	1.09	Li (-0.45 Å)	RBS	Hf^{4+}	0.81	Li	RBS/EXAFS

参照表 3.3 中的实验研究结果，稀土离子优先占据的是 Li 位，但对比于同样占 Li 位的过渡金属离子，稀土离子在占据 Li 位的同时还相对于 Li 格位有一定的位移，位移大小还可以通过实验精确测量。研究者用离子半径来解释这一现象^[14]，他们认为稀土离子的离子半径相对于 Li^+ 离子半径 (0.68 Å) 来说，差别较大，因此，稀土离子的掺入会引起晶格的变形，从而导致在 LiNbO_3 晶格中掺入稀土离子时会出现很明显的位移现象。对于稀土离子在 LiNbO_3 晶格中的占位，我们从理论上也进行了研究，研究结果见表 3.4。

表 3.4 稀土 (RE) 离子在 LN 晶格中的占位

Tab. 3.4 Occupancy of rare earth (RE) ions in the LN crystallographic frame

RE ion	ΔE^{Li}	ΔE^{Nb}	Occupancy		RE ion	ΔE^{Li}	ΔE^{Nb}	Occupancy	
	(kcal/mol)		present work	available report		(kcal/mol)		present work	available report
Pr^{3+}	40.64	479.32	Li	Li	Dy^{3+}	12.72	264.26	Li	Li
Nd^{3+}	31.94	412.32	Li	Li	Ho^{3+}	17.37	300.06	Li	Li
Eu^{3+}	15.87	288.51	Li	Li	Er^{3+}	12.27	260.77	Li	Li
Tb^{3+}	21.68	333.30	Li	Li	Yb^{3+}	2.03	181.91	Li	Li

从表 3.4 中可以看出,理论上定量分析所得到的结论是所有的稀土离子均优先占 Li 位,这与实验报道结果一致^[14]。进一步分析比较稀土离子和过渡金属离子占 Li 位时的键能变化情况,如表 3.5 所示,稀土离子占 Li 位时引起的键能变化一般要大于其它的过渡金属离子占 Li 位时引起的键能变化,而且键能变化越大,产生的位移值也越大。应用化学键键能也可以很成功地解释 LiNbO₃ 晶格中掺入稀土离子时出现的位移现象。当 RE 离子占据 Li 格位时,键能变化较大,说明 RE 离子取代 Li 位形成的化学键的性质与正常 Li 格位的化学键 Li-O 的性质差别较大,即匹配度较小。因此,当掺入的 RE 离子取代了 Li 格位的 Li 离子后,为了维持晶格的稳定,RE 离子在 LiNbO₃ 晶格中的位置要相对于正常 Li 格位产生一定的位移。

表 3.5 稀土 (RE) 离子和过渡金属 (TM) 离子在铌酸锂晶格中占 Li 位时的键能变化值
Tab. 3.5 The variation of bonding energy of rare earth (RE) and transition metal (TM) ions when they are located at Li sites in the LN crystallographic frame

RE ion	ΔE^{Li}	Lattice site	TM ion	ΔE^{Li}	Lattice site
Pr ³⁺	40.64	Li (-0.45 Å)	Fe ³⁺	8.41	Li
Nd ³⁺	31.94	Li (-0.40 Å)	Ti ⁴⁺	1.54	Li
Eu ³⁺	15.87	Li (-0.40 Å)	Cr ³⁺	3.67	Li
Ho ³⁺	17.37	Li (-0.38 Å)	Sc ³⁺	3.97	Li
Tb ³⁺	21.68	Li	Hf ⁴⁺	8.22	Li

3.3 掺杂离子在铌酸锂晶体中的性质分类

人们研究掺杂铌酸锂晶体的缺陷结构,实质上是为了进一步研究它的性质,因为性质决定用途,只有搞清楚了掺杂 LiNbO₃ 晶体各种性质的本质来源,找到 LiNbO₃ 晶体的掺杂规律,才能在晶体生长过程中进行有目的的掺杂,以求生长出所需性能的高质量晶体,并通过有效地调控其性能来实现不同应用价值的光学器件的研究与开发。目前在这一方面已经取得了很大的进展,如掺铁可以增强晶体的光折变性能,而掺镁却会抑制晶体的光折变性能^[23,91]。然而,对于为何掺 Mg²⁺、Zn²⁺、In³⁺、Sc³⁺等离子能抑制 LiNbO₃ 晶体的光折变性质,而掺 Fe³⁺、Cu²⁺、Cr³⁺、Mn⁴⁺等离子却恰好相反,能增强 LiNbO₃ 晶体的光折变性质,目前还没有形成统一的认识。有些研究者认为抗光折变离子在 LiNbO₃ 晶体中的作用与离子的价态和外电子层结构有关^[95]。表 3.6 中列出了抗光折变离子所有可能的价态和外电子层结构。

表 3.6 已经发现的抗光折变离子的可能化合价和外电子层结构

Tab. 3.6 Possible valences and electronic shell configurations of all ODR ions found up to now

Element	Valence	Electronic shell configuration	Element	Valence	Electronic shell configuration
H	+1	—	Zn	+2	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
Ag	+1	$4s^2 4p^6 4d^{10}$	In	+3	$4s^2 4p^6 4d^{10}$
Mg	+2	$2s^2 2p^6$	Sc	+3	$3d^1 4s^2$

他们认为能增强 LiNbO_3 晶体抗光折变性质的掺杂离子均具有单一价态。例如，在第一行过渡族元素中，只有 Sc 和 Zn 具有抗光折变能力，而其余的元素都是倾向于增强晶体的光折变性能；而在这一行过渡族元素当中，也只有 Zn 和 Sc 具有单一价态，其余的元素都能形成几种价态。从杂质能级的角度讲，一个杂质离子进入晶体中的格位要形成杂质能级，首先就必须具有至少两个价态。抗光折变离子由于只具有一个价态，从而就不可能形成杂质能级，也就不可能参与光折变效应中的电荷输运过程，因此，具有单一价态是杂质离子作为抗光损伤离子首先具备的条件。

当一个杂质离子进入晶体格位时，它的外层电子将受到晶体晶格场的作用，如果离子本身具有最稳定的满壳层结构，那么它受晶格场的影响不大，形成杂质能级的可能性也就不大；而当离子不是处于最稳定的满壳层结构时，它的外层电子受到晶格场作用后有可能形成杂质能级，这就为光折变效应的电荷输运过程提供了可能。

假如比较一下铁离子和稀土离子对铌酸锂晶体的光折变灵敏程度的影响，就会发现满壳层电子层结构的抗光折变作用是明显的。一般情况下，掺入过渡金属元素的铌酸锂的光折变灵敏度比掺入稀土离子的要高，对于稀土离子来讲， $4f$ 电子由于受到 $5s$ 和 $5d$ 电子的屏蔽作用，晶格场对它们的影响较小；而过渡族元素铁的 $3d$ 电子是处于最外层，因此它比稀土离子的 $4f$ 层上的电子更易受到外来因素的影响。虽然如此，稀土离子的 $4f$ 电子仍能在外场的作用下而被激发，从而对光折变的输运过程做出贡献，因此稀土离子在一般情况下也不是抗光损伤离子。

离子半径也可作为区分抗光折变和光折变离子的标准，有研究者认为与 Li 离子半径相近的为抗光折变离子，而与 Nb 离子半径相近的为光折变离子，如表 3.7 所示^[96]。

表 3.7 离子在六配位下的离子半径

Tab. 3.7 Ionic radii (R) for six-fold coordination of ions

Ion	R (Å)	Ion	R (Å)	Ion	R (Å)	Ion	R (Å)	Ion	R (Å)
Li^+	0.90	Mg^{2+}	0.86	Hf^{4+}	0.85	Sc^{3+}	0.89	Sb^{3+}	0.90
Nb^{5+}	0.78	Zn^{2+}	0.88	Zr^{4+}	0.86	Al^{3+}	0.67	Sn^{4+}	0.83
Nb^{4+}	0.82	In^{3+}	0.94	Pb^{4+}	0.92	Ga^{3+}	0.76	Ge^{2+}	0.87

虽然离子价态和半径能作为区分抗光折变和光折变离子的一个标准，但是这些研究都只是从定性的角度进行分析的，同时他们对光折变效应本质的分析和理解还需要进一步的论证。

我们通过分析掺杂离子的占位和键能变化，提出了区分抗光折变离子、光折变离子和激光离子的键能标准，即抗光折变离子都是先占 Li 位后占 Nb 位，随着离子掺杂浓度的不断增加，掺杂离子从 Li 位移到 Nb 位，键能先减小后增加；光折变离子无论占 Li 位还是占 Nb 位均使键能减小；而稀土离子无论占 Li 位还是占 Nb 位均使键能增加。图 3.2 是各种掺杂离子的性质分类图。

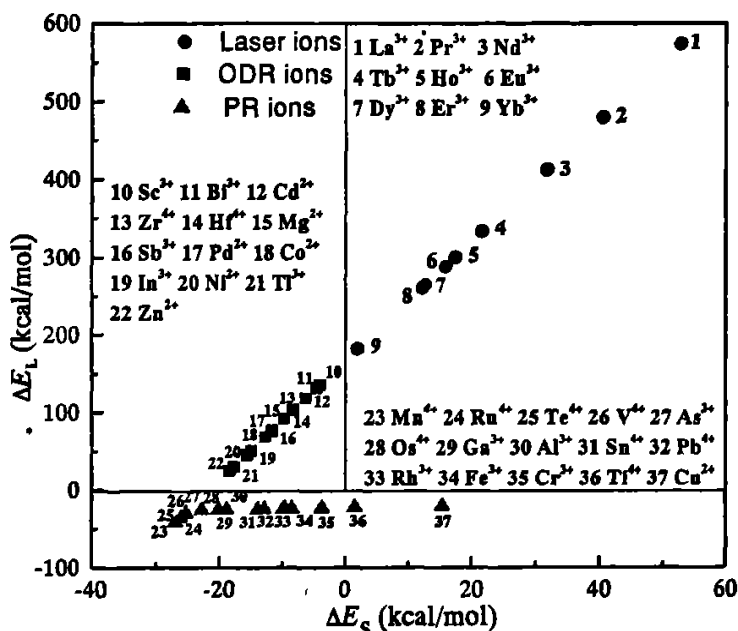


图 3.2 掺杂离子在 LiNbO₃ 晶体中的性质分类

Fig. 3.2 Theoretical classification of dopants in the LN crystals

从图 3.2 中可以看出， $\Delta E_L = 0$ kcal/mol 是光折变离子与抗光折变离子的分界线，而 $\Delta E_S = 0$ kcal/mol 是抗光折变离子与稀土激光离子的分界线。根据掺杂离子在 LiNbO₃ 晶体中的性质分类规律，可以预测一些新的抗光折变离子和光折变离子用于指导新的铌酸锂光学器件的研究与开发。表 3.1 和表 3.2 右栏是用键能标准预测的一些新的抗光折变离子（如 Pd²⁺、Sb³⁺、Bi³⁺）和光折变离子（如 Ga³⁺、As³⁺、Sn⁴⁺、Pb⁴⁺、Te⁴⁺），这为寻找新晶体材料提供了契机，为研究和开发具有广阔应用前景的晶体材料提供了理论依据和指导。

3.4 抗光折变离子掺杂

3.4.1 阈值效应

铌酸锂晶体的抗光折变能力很低,在较弱的光强下即有很强的光散射现象,这大大限制了它在电光(如倍频、参量振荡器)及非线性器件(如电光开关、光调制器)等方面的应用。1980年仲跻国等^[97]测量了不同掺杂浓度 Mg:LiNbO₃ 晶体的光折变性能,首次发现当 MgO 掺杂浓度达到 4.6 mol% 以上时,晶体的抗光折变能力可以大大增强,一般可以提高两个数量级以上,而当熔体中 MgO 浓度低于 4.0 mol% 时,晶体的光折变能力与同成分 LiNbO₃ 晶体相同。他们也进行了高掺镁(1-10 mol%)提高 LiNbO₃ 晶体的相位匹配温度 T_{pm} 实验,研究结果表明:当熔体中 MgO 浓度为 5.0 mol% 时, Mg:LiNbO₃ 晶体的 T_{pm} 达到最大值 120°C。这使 Mg:LiNbO₃ 晶体的 T_{pm} 值及抗光折变性能的研究进入了一个新的阶段,在倍频实验中获得了较高的转换效率,并在功率密度为 50 MW/cm² 时,不产生光折变。此后国内外学者围绕着高掺镁 LiNbO₃ 晶体抗光折变能力提高机理作了大量的研究工作^[98],这对扩展 LiNbO₃ 晶体的实际应用具有深远的理论意义。

1990年, Volk 等^[99]又提出高掺 ZnO(大于 6.2 mol%)也可以获得与高掺 MgO 相同的效应。这之后, In₂O₃(大于 3.0 mol%), Sc₂O₃(大于 3.0 mol%), HfO₂(大于 4.0 mol%) 和 ZrO₂(2.0 mol%)^[47-49]也被证明是有效的抗光折变杂质。但是,如果离子的掺杂量低于这些特征浓度,晶体的光折变性能与纯 LiNbO₃ 晶体相比变化不大,所以人们称此掺杂浓度为阈值浓度。通过进一步研究抗光折变掺杂铌酸锂晶体的性质,发现随着掺入离子浓度的提高,不仅光折变效应发生了阈值效应, LiNbO₃ 晶体的许多性质都存在明显的阈值效应,例如,在阈值浓度前后,晶体的 OH⁻ 红外吸收峰会发生明显的位移;光吸收位置改变;色心吸收带移向近红外区;晶胞参数、密度、居里温度、电光系数、相匹配温度等都出现了突变^[100]。因此,搞清楚掺杂离子在铌酸锂晶体中的阈值浓度,对于我们深入研究其物理化学性质有很重要的意义。

3.4.2 抗光折变离子在铌酸锂晶体中的阈值浓度

关于掺杂含量对材料特性影响方面的实验,长期以来,人们都是单凭经验,进行实验,继而确定合理的掺杂含量,并尽可能给出定性的理论解释。关于掺杂改性,在理论研究方面,人们往往是应用量子力学理论计算杂质能级、点缺陷形成能和掺杂引起的能带结构的变化,应用量子化学理论计算杂质的键价与材料结构的关系,应用化学平衡方程计算掺杂含量与压强和温度的关系等^[101]。实验中,人们早就根据红外吸收光谱等实验方法确定了掺杂离子在 LiNbO₃ 晶体中阈值浓度,但是,对于这些实验结果,从来都只有定性的解释,却从无定量的理论计算。对于同一种掺杂离子,不同的研究者从实验

中得到的阈值浓度也有差别,这可能与生长条件以及晶体本身的组成有关。排除外界因素的影响,我们从晶体自身的结构与性质出发,用化学键键能的方法定量计算了抗光折变离子在铌酸锂晶体材料中的掺杂阈值,定量计算的结果与实验数据比较接近。

由于能量具有加合性,所以整个 LiNbO_3 晶体的宏观键能可以看作是组成化学键微观键能的加合。根据铌酸锂的晶体结构,图 3.1 所示,每一个 $\text{Li}(\text{Nb})\text{O}_6$ 八面体中都存在两种 $\text{Li}(\text{Nb})-\text{O}$ 键:三个较长的 $\text{Li}(\text{Nb})-\text{O}$ 键和三个较短的 $\text{Li}(\text{Nb})-\text{O}$ 键。因此, LiNbO_3 晶体的键能表达式可以写作,

$$\sum E = 3 \sum (E_{\text{M-O}} \cdot N_{\text{M}}) \quad (3.4)$$

式中, N_{M} 是掺杂离子在单位 LiNbO_3 分子中的摩尔含量。

在 Li 空位模型的基础上, LiNbO_3 的晶体化学结构式可表示为 $[\text{Li}_{1-5x}\text{V}_{4x}\text{Nb}_x]\text{NbO}_3$, 晶体的键能之和则为,

$$\sum E = 3[(1-5x)E_{\text{Li-O}} + xE_{\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{O}} + E_{\text{Nb-O}}] \quad (3.5)$$

其中 $E_{\text{Li-O}}$ 、 $E_{\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{O}}$ 和 $E_{\text{Nb-O}}$ 分别是 $\text{Li}-\text{O}$ 键、 $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{O}$ 键和 $\text{Nb}-\text{O}$ 键的键能; x 是晶体中反位铌 Nb_{Li} 的含量,它与晶体的熔体组分有关。通过方程 3.5 可以分别计算出同成分铌酸锂晶体、近化学计量比铌酸锂晶体以及化学计量比铌酸锂晶体的键能,计算结果见表 3.8。

表 3.8 不同熔体组成铌酸锂晶体的键能

Tab. 3.8 Crystal bonding energy of LN with different melt compositions

Crystal type	[Li]/[Nb]	Nb_{Li} content (mol)	Crystal bonding energy (kcal)
Congruent LN	0.942	0.010	670.33
Near stoichiometric LN	0.988	0.002	675.17
Stoichiometric LN	1.000	0.000	676.38

从表 3.8 中的计算结果可以看出,随着 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比的增加,晶体的键能增加,即晶体越接近于化学计量比,晶体的键能越大。这说明晶体的键能越大,晶体越接近于完美晶格。

虽然目前关于铌酸锂晶体的掺杂机理还没有形成统一的认识,但目前一致认为阈值效应的出现与反位铌 Nb_{Li} 的变化密切相关。因此,我们认为在阈值处掺杂铌酸锂晶体的化学结构式可表示为 $[\text{Li}_{1-zy}\text{M}_y\text{V}_{(z-1)y}]\text{NbO}_3$, 式中 M 代表掺杂离子; z 是掺杂离子的化合价; y 为离子在晶体中的掺杂浓度。其晶体键能表达式可写为,

$$\sum E(\text{M}) = 3[(1-zy)E_{\text{Li-O}} + yE_{\text{M-O}} + E_{\text{Nb-O}}] \quad (3.6)$$

随着掺杂浓度的改变,晶体的键能也发生了变化。以目前研究得最为广泛而且实验结果最为可靠的同成分掺镁铌酸锂晶体的阈值浓度 5.0 mol% 为基准,根据方程 3.6 计算出了同成分掺 Mg:LiNbO₃ 晶体在阈值处 (即 $y = 0.05$) 的晶体键能为 668.19 kcal, 与同成分 LiNbO₃ 晶体的键能 670.33 kcal 相比,晶体键能减小了 2.14 kcal。根据不同掺杂离子在阈值处所呈现出的共性,在相同的生长条件下,所有抗光折变离子的掺杂浓度在到达阈值时都会使 LiNbO₃ 晶体的键能减小 2.14 kcal。在这个观点的基础上,可以分别计算出掺杂离子在同成分铌酸锂晶体和近化学计量比铌酸锂晶体中的理论掺杂阈值浓度,计算结果见表 3.9,其中还列出了文献中已报道的一些阈值浓度^[102]。

表 3.9 抗光折变离子在同成分和近化学计量比铌酸锂晶体中的理论掺杂阈值浓度

Tab. 3.9 Theoretical threshold concentration of optical-damage-resistant ions both in congruent lithium niobate (CLN) and near stoichiometric lithium niobate (NSLN) crystals

Dopant	Threshold concentration of CLN (mol %)		Threshold concentration of NSLN (mol %)	
	Our calculated result	Literature report	Our calculated result	Literature report
Mg ²⁺	5.00%	4.6%, 5.0%, 5.2%, 6.0%	2.05%	1.0%, 2.0%
Zn ²⁺	4.30%	4.0-6.0%, 5.3%, 6.0%, 7.5%	1.76%	1.0%, 2.0-3.0%
Sc ³⁺	2.90%	1.5-2.0%, 2.6%, 3.0%	1.19%	0.4%
In ³⁺	2.60%	1.5%, 1.5-2.0%, 2.7%, 3.0%	1.06%	
Hf ⁴⁺	1.91%	1.7%, ~4.0%	0.78%	
Zr ⁴⁺	1.91%	2.0%	0.78%	
Cd ²⁺	5.72%		2.18%	
Co ²⁺	4.73%		1.94%	
Ni ²⁺	4.50%		1.84%	
Pd ²⁺	4.81%		1.97%	
Sb ³⁺	2.69%		1.10%	
Bi ³⁺	2.89%		1.18%	
Tl ³⁺	2.54%		1.04%	

在这里需要指出的是,我们从理论上定量计算得到的阈值浓度是指晶格中掺杂离子的浓度,而一般文献报道的都是指熔体中的掺杂浓度。由于掺杂离子在 LiNbO₃ 晶体中的分凝系数不等于 1,因此晶格中的离子浓度与熔体中的离子浓度会有一定的差别。例如, Mg 在 LiNbO₃ 晶体中的分凝系数等于 1.20^[103],熔体中 MgO 的阈值浓度为 4.6 mol%,而晶体中 Mg 的阈值浓度为 5.0 mol%; Hf 离子在 LiNbO₃ 晶体中的分凝系数等于 0.93^[103],所有晶体中 Hf 的阈值浓度应当小于熔体中 HfO₂ 的阈值浓度 4.0 mol%,最近也有报道认为 Hf 离子的阈值浓度在 2.0 mol% 左右^[104]。

图 3.3 描述了不同价态的抗光折变离子在同成分铌酸锂晶体中的阈值浓度分布图，从图中很明显的可以看出：二价离子的阈值浓度一般在 5.0 mol%左右，三价离子的阈值浓度一般在 3.0 mol%左右，而四价离子的阈值浓度一般在 2.0 mol%左右，即掺杂离子价态越高，阈值浓度越小。并且同种价态离子的阈值浓度也不一样，存在较小的差别，如 Sc^{3+} 的阈值浓度为 2.9 mol%，而 In^{3+} 的阈值浓度为 2.6 mol%。至于为什么存在这样的差别，这可能与离子本身的特性有关。

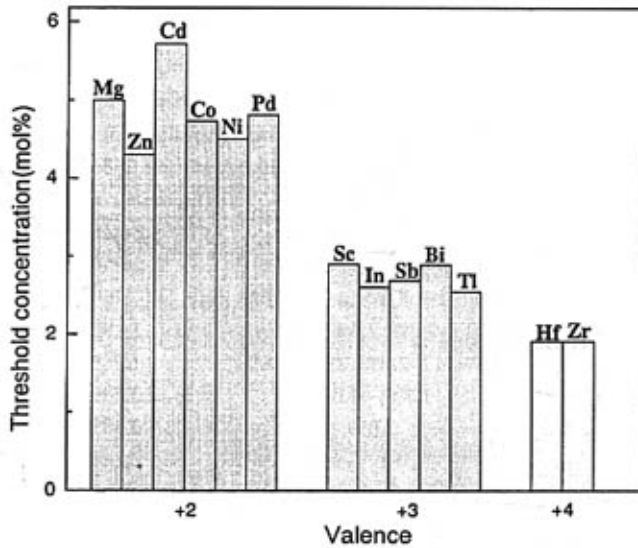


图 3.3 抗光折变离子在同成分铌酸锂晶体中的阈值浓度柱状图
Fig. 3.3 Histogram of threshold concentration of ODR ions in the CLN crystals

3.5 抗光折变掺杂铌酸锂晶体的掺杂机理研究

高掺杂铌酸锂晶体抗光折变能力大幅提高的直接原因是光电导的显著提高^[96]，而造成光电导显著提高的微观原因被认为是，当抗光折变离子的掺杂量超过阈值时，晶体中的反位铌离子重新回到 Nb 位，而作为光折变受主的杂质离子（如 Fe^{3+} ）由 Li 位变为 Nb 位，从而失去光折变受主的能力，而导致光电导的显著增加。当离子的掺杂量超过阈值后，再增加掺杂量晶体的光电导变化不大，而当晶体的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比提高时，晶体的光生伏特电流逐渐减小^[23]。但造成这一现象的微观机理至今没有搞清，这说明人们对掺杂铌酸锂晶体的高抗光折变能力微观机理的认识并不全面。

3.5.1 镁离子在铌酸锂晶体中的微观取代机制

理论计算结果表明,所有的抗光折变离子在较低的掺杂浓度下占 Li 位,并且使晶体的键能减小,随着掺杂浓度的增加,掺杂离子进入 Nb 位后,晶体的键能开始增加。换句话说,晶体的键能在阈值处也发生了突变。很显然,这也是与 LiNbO_3 晶体的本征缺陷结构的变化有关。关于掺杂离子在铌酸锂晶体中的取代机制,人们普遍认为在较高的掺杂浓度下,反位铌完全被取代后,掺杂离子开始进入 Nb 位,同时取代 Li 和 Nb,但在较低的掺杂浓度下,掺杂离子究竟是先取代 Li 还是先取代反位铌 Nb_{Li} ,还存在较大的争议。1995 年, Iyi 等^[105]通过化学分析、晶格参数及密度测量等手段研究了掺镁铌酸锂晶体的缺陷结构,他们认为 Mg 离子先取代反位铌,当 Mg 掺杂浓度达 3.0% 时反位铌完全被取代, Mg 开始取代 Li,当 Mg 浓度达 8.0% 时 Mg 开始同时取代 Li 和 Nb, Li/Nb 比保持 0.84 不变。他们认为晶体抗光折变能力的提高取决于 Li 空位的增加而不是 Li 空位的减少,该观点说明了掺 $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ 晶体中缺陷结构的变化情况,但是无法解释阈值浓度 5.0%。

我们从结晶化学式的角度提出了掺杂铌酸锂晶体的取代机制模型:掺杂离子 M 先取代反位铌,当反位铌完全被取代后 M 开始进入 Li 位,因此 M 离子在取代 Nb_{Li} 的过程中,晶体中 Li 含量应该保持不变。当离子掺杂量达到阈值浓度时, M 离子开始进入 Nb 位,同时取代 Li 和 Nb, M 离子在同时取代 Li 和 Nb 时晶体中的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比保持不变。现在以掺 Mg 为例来说明 LiNbO_3 晶体中离子含量以及缺陷结构的变化情况。

3.5.2 同成分掺镁铌酸锂晶体的缺陷结构

对于同成分掺 $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ 晶体,当 Mg 掺杂量为 0.0 mol% 时,晶体的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.942$,其结晶化学式为 $[\text{Li}_{0.95}\text{Nb}_{0.01}\text{V}_{0.04}]\text{NbO}_3$,当反位铌完全被取代时,结晶化学式应为 $[\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.025}\text{V}_{0.025}]\text{NbO}_3$,这说明 Mg 掺杂量达 2.5 mol% 时,反位铌完全被 Mg 取代, Mg 开始取代正常格位的 Li;根据已知的同成分掺 Mg 铌酸锂晶体的阈值浓度为 5.0 mol%,则在阈值处,结晶化学式为 $[\text{Li}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{V}_{0.05}]\text{NbO}_3$,此时 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.90$;当 Mg 掺杂量大于 5.0 mol% 时, Mg 离子开始进入 Nb 位,同时取代 Li 和 Nb,此时晶体中的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比保持 0.90 不变。

晶体中各种离子和缺陷的含量都是与离子的掺杂量密切相关的,在上述取代机制模型的基础上,可以根据离子的不同掺杂量计算出晶体中各种离子和缺陷的相应含量,得出缺陷与掺杂离子之间的内在关系,从而进一步研究晶体的键能变化情况。图 3.4 为同成分铌酸锂晶体中 Li 离子、Nb 离子以及本征缺陷反位铌 Nb_{Li} 和 Li 空位随着 Mg 离子掺杂的变化情况。从图中可以看出,随着 Mg 掺杂量的增加,正常格位 Li 离子、Nb 离

子和缺陷含量在掺杂浓度为 2.0 mol% 和 5.0 mol% 处均出现了突变。当 Mg 离子的掺杂量达到 2.0 mol% 时, 正常格位的 Li 离子开始减少, 反位铌消失, Li 空位浓度减小至最少; 继续增加 Mg 离子的掺杂量, 当 Mg 的掺杂量达到阈值浓度 5.0 mol% 时, 正常格位的 Nb 离子开始减少, Li 空位浓度增加至最大, 继续增加 Mg 离子的掺杂量, Li 空位浓度开始减小。

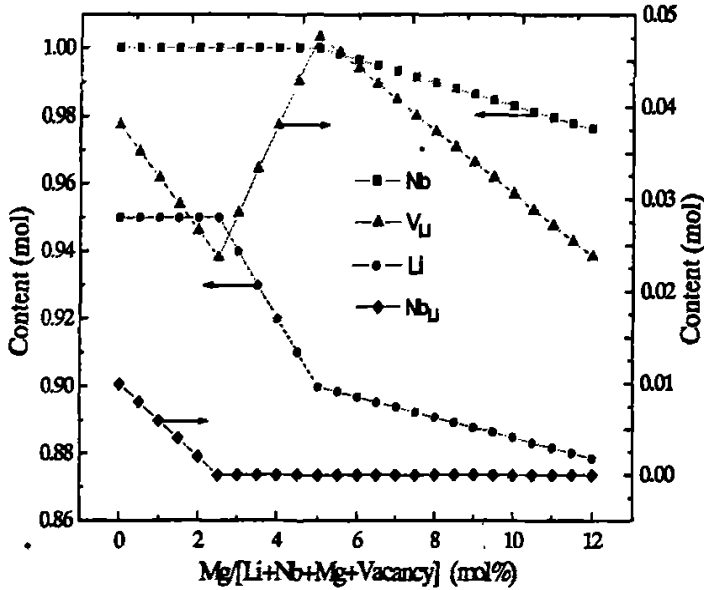


图 3.4 同成分铌酸锂晶体中离子与缺陷含量随晶体中 Mg 浓度的变化情况
Fig. 3.4 Variation of ions and defects by Mg-doping into CLN

3.5.3 近化学计量比掺镁铌酸锂晶体的缺陷结构

对于近化学计量比掺镁铌酸锂晶体, 当 Mg 掺杂量为 0.0 mol% 时, 晶体的 $[Li]/[Nb]=0.988$, 其结晶化学式为 $[Li_{0.99}Nb_{0.002}V_{0.008}]NbO_3$, 当反位铌完全被取代后, 其结晶化学式为 $[Li_{0.99}Mg_{0.005}V_{0.005}]NbO_3$, 这说明当 Mg 离子掺杂量达 0.5 mol% 时, 反位铌完全被 Mg 离子取代, Mg 开始取代正常格位的 Li; 根据计算所得到的近化学计量比掺 Mg 铌酸锂晶体的阈值浓度为 2.0 mol%, 其结晶化学式可表示为 $[Li_{0.96}Mg_{0.02}V_{0.02}]NbO_3$, 此时 $[Li]/[Nb]$ 等于 0.96; 当 Mg 掺杂量大于 2.0 mol% 时, Mg 离子开始进入 Nb 位, 同时取代 Li 和 Nb, 此时晶体中的 $[Li]/[Nb]$ 比保持 0.96 不变。

我们的分析结果与 Furukawa 通过实验观察所得到的结论相符^[106]，他们认为：在 MgO 的掺杂量达 0.5 mol% 之前，Mg 离子先取代反位铌，[Li]/[Nb] 比几乎保持在 0.99 不变，随着 Mg 掺杂量的增加，Mg 离子进入 Li 位，[Li]/[Nb] 比减小至 0.96，此时 MgO 的掺杂量达 1.8 mol%。由此可见，根据晶体结构分析得到的离子浓度变化情况与实验测得的结果很相符，这说明我们根据铌酸锂晶体的结构化学式提出的掺杂离子取代机制是合理的。

图 3.5 为近化学计量比铌酸锂晶体中 Li 离子、Nb 离子以及本征缺陷反位铌 Nb_L 和 Li 空位随着 Mg 离子掺杂的变化情况。从图中可以看出，随着 Mg 掺杂量的增加，正常格位的 Li 离子、Nb 离子和缺陷的含量在掺杂浓度为 0.5 mol% 和 2.0 mol% 处均出现了突变。当 Mg 离子的掺杂量达到 0.5 mol% 时，正常格位的 Li 离子开始减少，反位铌消失，Li 空位浓度减小至最小；继续增加 Mg 离子的掺杂量，当 Mg 的掺杂量达到阈值浓度 2.0 mol% 时，正常格位的 Nb 离子开始减少，Li 空位浓度增加至最大，继续增加 Mg 离子的掺杂量，Li 空位浓度开始减小。

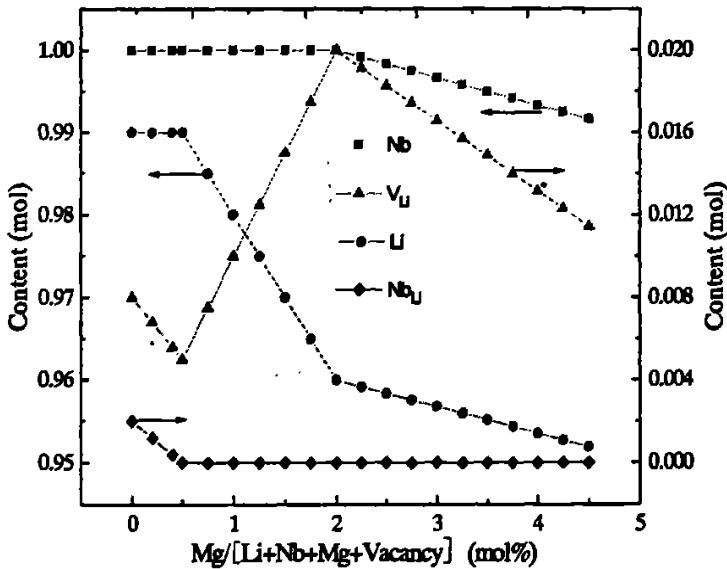


图 3.5 近化学计量比铌酸锂晶体中离子与缺陷含量随晶体中 Mg 浓度的变化情况

Fig. 3.5 Variation of ions and defects by Mg-doping into NSLN

综合比较同成分掺 Mg 铌酸锂晶体和近化学计量比掺 Mg 铌酸锂晶体中各缺陷含量随晶体中 Mg 离子浓度变化情况，发现 Li 离子、Nb 离子和缺陷的变化趋势一致，即 Li 离子、Nb 离子和反位铌 Nb_L 的含量随着 Mg 离子掺杂量的增加而减小，Li 空位的含量

随着 Mg 离子掺杂量的增加先减小后增加而后再减小。它们之间唯一的区别就是突变点不同，即阈值浓度不同，Mg 离子在近化学计量比 LiNbO₃ 晶体中的阈值浓度要小于它在同成分 LiNbO₃ 晶体中阈值浓度，这与实验报道结果一致^[98]。

3.5.4 抗光折变掺杂铌酸锂晶体的键能

已知不同掺杂浓度下晶体中各离子和缺陷的含量后，根据方程 3.4 就可以计算出在不同的掺杂浓度下晶体所对应的键能，从而可以进一步研究晶体键能与缺陷结构之间的内在关系。图 3.6 和 3.7 分别列举了四种典型的抗光折变离子 Mg²⁺、Zn²⁺、In³⁺、和 Sc³⁺ 在同成分 LiNbO₃ 晶体和近化学计量比 LiNbO₃ 晶体中的键能变化情况。从图中可以看出，同成分掺杂铌酸锂晶体的键能在阈值处均达到相同的最小值 668.19 kcal，近化学计量比掺杂铌酸锂晶体的键能在阈值处也达到相同的最小值 673.03 kcal。随着离子掺杂浓度的不断增加，晶体键能的变化过程是：增加→减小→增加。根据前面分析得到的本征缺陷结构随掺杂浓度的变化关系，发现晶体键能的变化趋势与晶体中本征缺陷 Li 空位的变化趋势相反，这说明晶体的键能变化是与本征缺陷结构 Li 空位密切相关的。

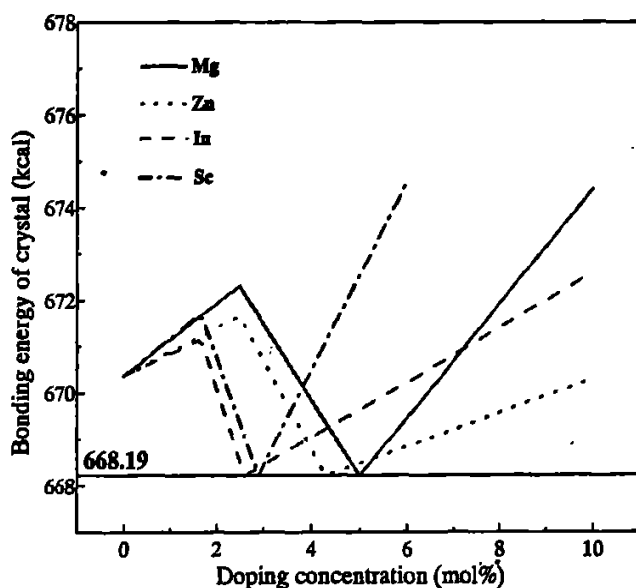


图 3.6 同成分掺杂铌酸锂晶体键能随掺杂离子浓度变化情况

Fig. 3.6 Variation of bonding energy of doped CLN with different doping concentrations

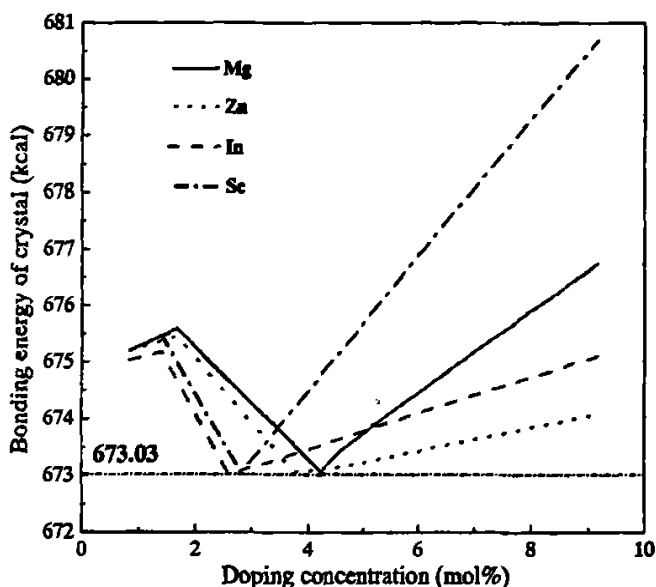


图 3.7 近化学计量比掺杂铌酸锂晶体键能随掺杂离子浓度变化情况

Fig. 3.7 Variation of bonding energy of doped NSLN with different doping concentrations

3.6 本章小结

基于化学键的观点，键能模型作为一个相对简单可靠的手段，成功地应用在研究掺杂铌酸锂晶体的缺陷结构和性质上。通过比较化学键的键能变化大小确定了掺杂离子在 LiNbO_3 晶格中的优先取代位置，同时还提出了区分抗光折变离子与光折变离子的键能标准，并预测了一些新的抗光折变离子，为制备新的铌酸锂光学器件提供了理论依据和指导。

通过键能方法定量的计算了抗光折变离子在同成分铌酸锂晶体和近化学计量比铌酸锂晶体中的阈值浓度，该方法简单准确，完全从晶体结构和组成的角度考虑，排除了实验及生长条件等外界因素的影响，具有较强的可靠性和可比性。

从晶体化学结构式出发，提出了抗光折变离子在铌酸锂晶体中的掺杂取代机理，并在此基础上研究了晶体键能与缺陷结构之间的内在关系，得出晶体键能与缺陷含量变化趋势相反，阈值点是晶体键能最小点，却是本征缺陷 Li 空位含量最多点。

本章工作有助于我们深入理解掺杂铌酸锂晶体的缺陷结构与性质之间的关系，为我们进一步认识光折变效应的本质提供了新的思路和方法。

4 掺杂铌酸锂晶体的缺陷能级研究

自从 1966 年美国贝尔实验室的科学家 Ashkin^[107]和他的同事发现 LiNbO_3 晶体的光折变效应以来，有关光折变效应的大多数工作都集中在这类材料上。 LiNbO_3 晶体的光折变效应的基本过程如下^[43]： LiNbO_3 晶体中存在着某些杂质或缺陷，这些杂质或缺陷充当电荷的施主或受主。当晶体在调制光的辐照下，杂质或缺陷上的电荷受光激发而进入导带或价带，在导带或价带中电子或空穴由于浓度梯度而扩散，或由于外加电场而漂移，或由于光生伏特效应而运动，这些运动着的电子或空穴被受主俘获。这样，电子或空穴由于光激发、迁移，最后被俘获而使这些杂质或缺陷上的电荷分布有了变化，形成了与光强的调制变化相对应的空间电荷分布，从而产生相对应的空间电荷场。空间电荷场再通过线性电光效应（普克尔效应）而引起晶体折射率的变化。

由此可见，光折变效应产生的基础，是在晶体内产生光激发电荷载流子。晶体内的杂质缺陷和本征缺陷，是光折变效应产生的根源。在铌酸锂晶体中掺入离子后，将会改变晶体内杂质缺陷和本征缺陷的浓度，导致晶体内的价带和导带之间形成了一些新的能级，对光折变效应起着决定性的作用。因此，理想的光折变缺陷中心应当在铌酸锂晶体的禁带中具有适当的能级。目前人们只搞清楚了部分光折变敏感离子的能级结构^[108]，如图 4.1 所示。

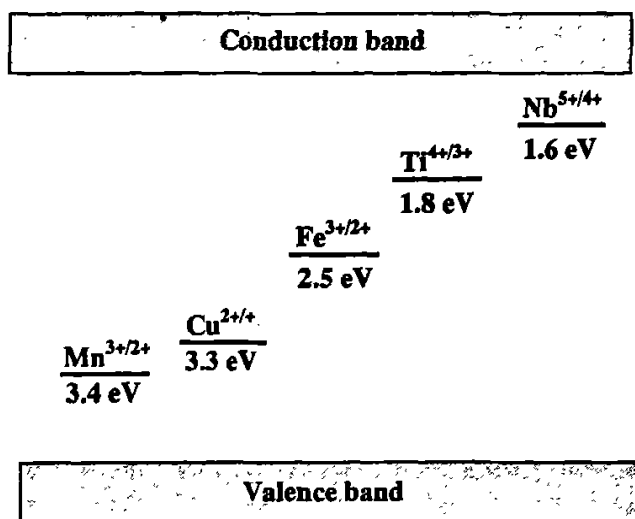


图 4.1 部分光折变中心在铌酸锂禁带中的能级示意图

Fig. 4.1 Relative energy position of partial photorefractive centers in the forbidden gap of LN

要想调节或优化铌酸锂晶体的光折变性能,就必须改变铌酸锂晶体的杂质或缺陷中心的能级状况,而掺杂是改变和优化晶体缺陷能级状况的一条有效途径,因此,研究和了解掺杂铌酸锂晶体的缺陷能级就显得十分重要。目前通过电子顺磁共振(EPR)等实验方法,只测得了部分过渡金属离子如 Fe、Mn、Ti、Cu 等在 LiNbO₃ 晶体中的能级结构^[108]。由于离子的掺杂浓度以及氧化还原等实验条件对能级结构有很大的影响,因此有必要寻找一种合适的理论方法来确定掺杂离子的能级。

4.1 理论模型

一般来说,能级是由电子行为所决定的。从晶体结构和化学键的角度考虑,晶体结构和化学键不同会导致电子云重排效应不同,从而使轨道电子产生不同的迁移,形成不同的价带和导带后产生了不同的能级结构。电荷迁移能(charge transfer energy)与阴阳离子之间的成键有关,化学键键长越长,电荷迁移能越小。这是因为随着化学键键长的增加,成键轨道之间的相互作用减弱,从而导致能隙变窄^[109]。这说明电荷迁移能与晶体结构和化学键的性质密切相关。在这个观点的基础上,我们将电荷迁移能定义为键能平均分配到原子核和轨道电子上,即

$$E_c = n \frac{\sum E_b}{\sqrt{Z^* N_c^o}} / N_c^t \quad (4.1)$$

其中, n 为主量子数; Z^* 为有效核电荷数; N_c^o 为轨道电子数; N_c^t 为迁移电子数; $\sum E_b$ 表示离子周围邻近化学键的键能之和。根据铌酸锂的晶体结构,阳离子 M 的 $\sum E_b$ 应该等于 3 个较长的 M-O 键与 3 个较短的 M-O 键的键能之和,而阴离子 O 的 $\sum E_b$ 应该等于周围 4 种 M-O 键的键能之和。由于成键环境不同,在 LiNbO₃ 晶格中总共有四种类型的氧,其键能和 $\sum E_b$ 分别为 12.976 eV、10.973 eV、11.834 eV、9.831 eV。根据方程 4.1 分别计算了 Li 离子 2s 轨道的电荷迁移能, Nb 离子 5s 轨道和 4d 轨道的电荷迁移能,以及四种不同成键环境下 O 离子 2p 轨道的电荷迁移能,计算结果见表 4.1。

表 4.1 不同离子在铌酸锂晶体中电荷迁移能 E_c

Tab. 4.1 Charge transfer (CT) energy of various ions in the LN single crystals

Cation	SE_b (eV)	s orbital E_c (eV)	d orbital E_c (eV)	O	SE_b (eV)	p orbital E_c (eV)
Li	5.886	10.327		O1	12.976	2.483
Nb	23.607	17.635	3.902	O2	10.973	2.100
Nb _L	15.321	11.445	2.532	O3	11.834	2.265
				O4	9.831	1.882

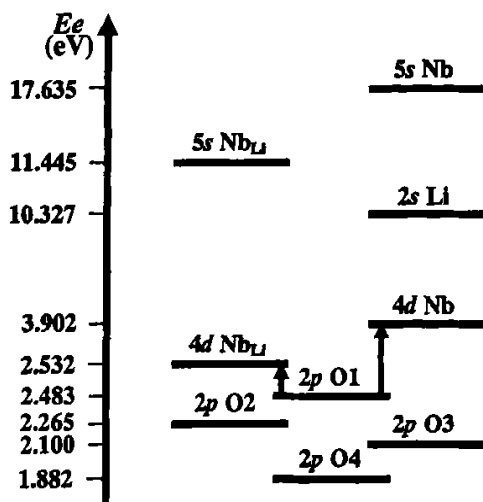


图 4.2 铌酸锂晶体轨道电荷迁移图

Fig. 4.2 The charge transfer orbital of pure LN single crystals

从图 4.2 中可以看出, LiNbO_3 晶体中的最低导带由 Nb 离子的 $4d$ 轨道电子组成, 而最高价带由 O 离子的 $2p$ 轨道电子组成, 这与文献报道的结论一致^[110,111]。其中, 周围连接一个 $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{O}$ 长键, 一个 $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{O}$ 短键, 一个 $\text{Nb}-\text{O}$ 长键和一个 $\text{Nb}-\text{O}$ 短键的 O1 离子在所有的氧当中电荷迁移能最大, 即占据最高价带的电子是 O1 离子的 $2p$ 轨道电子, 所以我们认为发生电荷迁移的主要为 O1 离子的 $2p$ 轨道电子和 Nb 离子的 $4d$ 轨道电子。

4.2 掺杂离子在铌酸锂晶体中的能级分布

由于能隙是由价带和导带之间的电子跃迁产生的, 不同的电荷跃迁对晶体的光学性质会产生很大的影响。因此, 我们认为掺杂离子在铌酸锂晶体中的能隙由阳离子 M 和阴离子 O 之间的电荷迁移能所决定。其数学表达式可写为,

$$E_g = (E_c^M + E_c^O) / N_c \quad (4.2)$$

其中, E_c^M 和 E_c^O 分别代表阳离子 M 和阴离子 O 的电荷迁移能。 N_c 为 M 和 O 之间的平均配位数, 对于纯 LiNbO_3 晶体, N_c 等于 6; 而对于掺杂 LiNbO_3 晶体, 由于掺杂离子与 Nb 离子之间的电荷跃迁竞争, N_c 减小为 3。

根据方程 4.1 可以计算出掺杂离子不同轨道的电荷迁移能。一般来说, 主族离子的迁移电荷主要为 s 轨道电子, 过渡金属离子的迁移电荷主要为 d 轨道电子, 而稀土离子的迁移电荷主要为 f 轨道电子。确定了掺杂离子的电荷迁移能后, 掺杂离子在 LiNbO_3 晶体中的能隙就可以通过方程 4.2 计算得到。例如, 我们从理论上计算的小极子 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 能

隙为 0.836 eV，文献报道值为 0.8 eV 左右；我们计算的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 在 LiNbO_3 晶体中的能隙大小分别为 1.227 eV 和 1.489 eV，而文献报道值分别为 1.3 eV 和 1.4 eV^[112]。

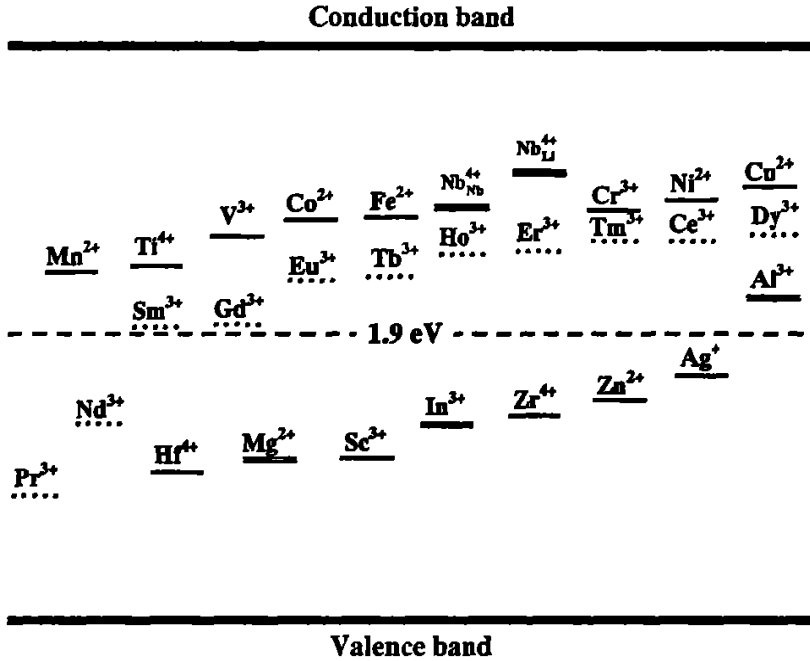


图 4.3 掺杂离子在铌酸锂禁带中的相对能级分布图
 Fig. 4.3 The relative energy level position of dopants in the forbidden gap of LN

图 4.3 是各种掺杂离子在 LiNbO_3 禁带中的相对能级分布图。其中，双杠线表示主族离子的相对能级位置，单杠线表示过渡金属离子的相对能级位置，点直线表示稀土离子的相对能级位置，小极子 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 和 $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ 在 LiNbO_3 禁带中的相对能级位置也用粗单杠线标出。图中 1.9 eV 为 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 和 $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ 的能隙之和，它是光折变离子与抗光折变离子的分界点。所有光折变离子的能隙大小都在 0.8 到 1.8 eV 之间，而所有抗光折变离子的能隙均大于 1.9 eV。对于稀土离子，除了 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 离子的能级大于 1.9 eV，其它的稀土离子能隙都小于 1.9 eV。因为目前关于稀土离子的掺杂研究，主要关注的是它们的发光特性，很少涉及其光折变性质，因此，在这里我们对其光折变性质的归属也不作更深入的分析 and 讨论。

4.3 掺杂离子能级分布的指导意义

4.3.1 双掺杂非挥发全息存储

LiNbO_3 晶体可利用其光折变性质实现体全息存储,但是信息的读出过程同时也是擦除过程,因此实现晶体的非挥发性存储一直是此领域中要解决的关键问题之一。所谓非挥发性存储是指参考光在读出已存入的信息时并不擦除其信息。目前,可实现非挥发存储的方法主要有双光子固定法^[113]、热固定法^[114]和电固定法^[115]。热固定法需要电炉进行加热,电固定法需要使用强大的电场,因此,热固定法和电固定法在实际应用中是不可行的。双光子固定法是直接采用全光的方法记录与擦除,与热固定法和电固定法相比,它的读写与擦除效率速度快,数据转换效率高,具有极好的应用前景。这种方法是利用两种能量不同的光子来产生载流子,第一个光子将处于深能级中的电子激发到靠近导带的中间能级上,当电子暂时处于中间能级时,第二个光子(与第一个光子频率不同)将电子激发到导带上,电子在导带上迁移、扩散、最终被深浅陷阱俘获,形成位相光栅。当用波长较长的光束读取信息时,由于它的能量不足以将较深能级中的电子激发出来,因而它就不会擦除位相光栅。当需要擦除时用两束光同时照射或用波长较短的光单独照射。

双掺杂双光子固定法通过两种不同杂质的掺杂使全息存储性能得到极大的改善。第一,通过掺杂形成的两个杂质能级的位置在禁带中均较深,使得噪声和温度的影响大大降低,降低了暗电导,从而提高了全息存储图像的质量,延长了暗存储时间;第二,通过增加浅能级的掺杂浓度,提高了晶体的光折变灵敏度,由于浅能级的位置远离导带,从而可以在不加大暗电导的情况下进一步提高灵敏度;第三,在短波长光的照射过程中,由于短波长光可以将深能级中的电子激发出来,从而增加了浅能级的电子施主密度,那么,在双色存储的过程中的双光子灵敏度相对于单色存储的过程中的单光子灵敏度将有显著提高;第四,由于双光子灵敏度的提高,即在记录过程中对光的吸收强、记录时间短,而在读出的过程中由于关闭了开关光,晶体对波长较长的读出光的吸收非常小,减小了对衍射信号的吸收,衍射效率提高;第五,由于浅陷阱的浓度会有很大提高,就可以应用低功率的光源,利于实际应用。

1998年,Nature上报道了Buse等人^[116]发现双掺 Fe:Mn:LiNbO_3 晶体可以利用双色存储从而使晶体具有非挥发性存储的性能,并为全息存储器件从实验室走向实际应用迈出了相当关键的一步。自此以后,关于双掺杂铌酸锂晶体非挥发存储成为大家广泛研究和关注的热点之一。

4.3.2 掺杂离子能级分布的理论指导意义

晶体中的深浅能级陷阱都是由外部杂质引入的，那么可以通过对掺杂离子的种类、浓度、氧化还原状态等条件的控制来设计符合实际需要的晶体。根据元素在铌酸锂晶体中的能级位置不同，Fe/Mn, Ce/Mn, Ce/Cu, Fe/Cu 等都可作为双掺杂元素引入到铌酸锂晶体中充当深浅能级^[117-120]。但是，关于双掺杂铌酸锂晶体的非挥发存储，尚有一些问题值得关注，如响应时间较长，衍射效率较低，保存时间较短等。因此，如何有效地控制晶体的掺杂来优化铌酸锂晶体的性能，以获得高性能的存储器件，一直是我们深入研究的重要问题。首先，我们从理论上计算得到的掺杂离子在铌酸锂晶体中的能级分布是我们研究晶体非挥发存储的前提，在这个基础之上，我们需要进一步研究离子的掺杂规律，从而在得到晶体材料前对晶体进行一些性质上的预告，对掺杂剂的种类进行选择，以得到我们所需要的 LiNbO_3 晶体材料。

在大量实验的基础上，我们系统地归纳总结了各种双掺杂铌酸锂晶体的非挥发全息存储性能，探索了双掺杂铌酸锂晶体中深浅能级的分布规律（如图 4.4 所示），发现深浅能级间的能级差越大，衍射效率越大，越有利于制备高性能的非挥发全息存储器件。

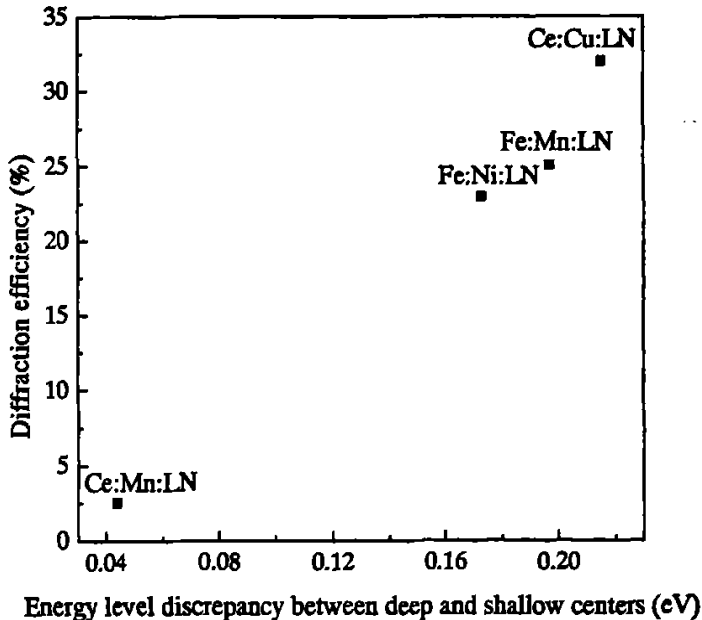


图 4.4 双掺杂铌酸锂晶体深浅能级差与衍射效率关系图

Fig. 4.4 Relationship between the energy level discrepancy and diffraction efficiency of doubly doped lithium niobate crystals

根据这个规律, 我们可以预测一些新的衍射效率更高双掺杂铌酸锂晶体, 如 Ni:Tb:LiNbO_3 、 Cu:Eu:LiNbO_3 、 Cu:Ti:LiNbO_3 、 Ni:Ti:LiNbO_3 、 Co:Tb:LiNbO_3 、 Fe:Tb:LiNbO_3 等。其中, Ni:Ti:LiNbO_3 晶体的深浅能级差最大, 所以镍钛组合可能是光折变离子掺杂中制备高性能非挥发全息存储器件的最佳组合, 但是目前还没有双掺 Ni:Ti:LiNbO_3 晶体的非挥发全息存储性能的研究报道, 因此我们的结论可以为实验研究提供新的思路。

4.4 本章小结

基于化学键与能隙之间的本质联系, 从化学键键能和晶体结构的角度定义了电荷迁移能, 并在此基础上计算了掺杂离子在铌酸锂晶体中的能隙大小。计算的离子范围广泛, 不仅包括过渡金属离子, 还包括主族离子和稀土离子, 弥补了实验数据上的空缺, 有助于扩大研究领域和应用范围。

通过分析不同掺杂离子在铌酸锂禁带中的相对能级大小, 发现光折变离子的能级比抗光折变离子的能级浅。这说明理想的光折变缺陷中心应当在铌酸锂晶体的禁带中具有适当的能级, 因此, 我们的计算结果对寻找合适的光折变中心离子具有很重要的理论指导意义。

为了进一步研究双掺杂铌酸锂晶体制备非挥发全息存储器件的掺杂规律, 我们分析了掺杂离子能级大小与衍射效率之间的关系。发现在双掺杂铌酸锂晶体中, 深浅能级之间的能级差越大, 晶体的衍射效率越高, 这一规律为制备性能更加优良的非挥发全息存储器件提供了理论基础和实验指导。

结 论

本文从晶体化学键的概念和性质出发,提出了一个简单而有效的键能方法定量地研究了掺杂离子在铌酸锂晶体的占位情况、不同掺杂离子对铌酸锂晶体光学性质的影响以及掺杂铌酸锂晶体缺陷结构与性质之间的内在关系,得出如下结论:

1、通过比较化学键的键能变化确定了掺杂离子在铌酸锂晶格中优先取代位置。若掺杂离子 M 占 Li 位时的键能变化小于 M 占 Nb 位时的键能变化,则认为掺杂离子优先占 Li 位;相反,若掺杂离子 M 占 Nb 位时的键能变化小于 M 占 Li 位时的键能变化,则认为掺杂离子优先占 Nb 位。比较发现所有的抗光折变离子均优先占 Li 位,而大部分光折变离子 (Mn^{4+} 、 Ru^{4+} 、 V^{4+} 、 Te^{4+} 离子除外)均优先占 Nb 位。

2、通过分析不同性质掺杂铌酸锂晶体的键能变化情况,提出了用键能标准来区分抗光折变离子和光折变离子,即在较高的掺杂浓度下,抗光折变离子开始占 Nb 位时,键能会增加,而光折变离子无论占 Li 位还是占 Nb 位都使键能减小。根据这一结论预测了一些新的抗光折变离子(如 Pd^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+})和光折变离子(如 Ga^{3+} 、 As^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Te^{4+}),为制备新的铌酸锂光学器件提供了理论指导。

3、针对现在颇具争议的阈值浓度,用键能方法定量的计算了掺杂离子的阈值浓度。以目前阈值浓度研究得最为统一的同成分掺镁铌酸锂为基准,得出在相同的生长条件下,所有的掺杂离子在阈值处都会使晶体的键能减小 2.14 kcal。根据这一结论分别计算了抗光折变离子在同成分和近化学计量比铌酸锂晶体中的理论掺杂阈值,定量计算的结果与实验报道结果很接近。

4、根据晶体化学结构式,提出了抗光折变掺杂铌酸锂的取代机制。并在此基础上研究了晶体键能和缺陷结构随掺杂浓度的变化情况,得出晶体键能与本征缺陷 Li 空位的变化趋势恰好相反,晶体键能随着离子掺杂量的增加先增加后减小而后增加,而 Li 空位含量随着离子掺杂量的增加先减小后增加而后减小。从晶体键能和缺陷结构的角度对阈值现象进行了合理解释,阈值处晶体键能最小,本征缺陷 Li 空位含量却最多。

5、从晶体结构和化学键的观点出发,通过建立的电荷迁移模型计算了掺杂离子在 $LiNbO_3$ 晶格中的能隙。发现光折变离子的能级要比抗光折变离子的能级浅,这说明了理想的光折变中心在 $LiNbO_3$ 晶格中应当具有适当的能级。进一步分析发现在双掺杂铌酸锂晶体中,深浅能级之间的能级差越大,晶体的衍射效率越高,这一结论对开发应用前景广阔的双掺杂非挥发全息存储器件具有很重要的理论指导意义。

参 考 文 献

- [1] Russell P. Photonic crystal fibers. *Science*. 2003, 299:358-362.
- [2] Benisty H. New designs to confine light. *Nature Physics*. 2005, 1:9-10.
- [3] Arsenault A C, Puzzo D P, Manners I et al. Photonic-crystal full-colour displays. *Nature Photonics*. 2007, 1:468-472.
- [4] Lifshitz R, Arie A, Banabad A. Photonic quasicrystals for nonlinear optical frequency conversion. *Physical Review Letters*. 2005, 95: 133901.
- [5] McPherson M S, Ostrovskii I, Breazeale M A. Observation of Acoustical Memory in LiNbO₃. *Physical Review Letters*. 2002, 89(11): 115506.
- [6] Guarino A, Poberaj G, Rezzonico D et al. Electro-optically tunable microring resonators in lithium niobate. *Nature Photonics*. 2007, 1: 407-410.
- [7] Hu Z W, Thomas P A, Snigirev A et al. Phase-mapping of periodically domain-inverted LiNbO₃ with coherent X-rays. *Nature*. 1998, 392: 690-693.
- [8] Odoulov S, Tarabrova, Shumelyuk A. Photorefractive response of bulk periodically poled LiNbO₃:Y:Fe at high and low spatial frequencies. *Physical Review Letters*. 2000, 84(15):3294-3297.
- [9] Xue D F, Kitamura K, Wang J Y. Atomic packing and octahedral linking model of lithium niobate single crystals. *Optical Materials*. 2003, 23(1-2):399-402.
- [10] Ballman A A. Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique. *Journal of the American Ceramic Society*. 1965, 48(2):112-113.
- [11] 张旭, 薛冬峰, Kitamura K. 铌酸锂晶体的生长研究. *人工晶体学报*. 2005, 34(4):720-724.
- [12] 贺祥珂, 薛冬峰, Kitamura K. 铌酸锂晶体的缺陷及其控制. *人工晶体学报*. 2005, 34(5):884-888.
- [13] Xue D F, Betzler K, Hesse H. Temperature dependence of the dielectric response of lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2001, 62(5):973-976.
- [14] Lorenzo A, Jaffrezic H, Roux B et al. Lattice location of rare-earth ions in LiNbO₃. *Applied Physics Letters*. 1995, 67(25):3735-3737.
- [15] Xue D F, Kitamura K. Crystallographic modifications of physical properties of lithium niobate crystals by the cation location. *Journal of Crystal Growth*. 2003, 249(3-4):507-513.
- [16] Xue D F, Betzler K. Influence of optical-damage-resistant dopants on the nonlinear optical properties of lithium niobate. *Applied Physics B*. 2001, 72(6):641-645.
- [17] Fujii Y, Otsuka Y, Ikeda A. Lithium niobate as an optical waveguide and its application to integrated optics. *IEICE Transactions on Electronics* 2007, E90C(5):1081-1089.
- [18] Imlau M. Defects and photorefraction: a relation with mutual benefit. *Physical Status Solidi (a)*. 2007, 204(3):642-652.

- [19] Juodkazis S, Sudzius M, Mizeikis V et al. Three-dimensional recording by tightly focused femtosecond pulses in LiNbO₃. *Applied Physics Letters*. 2006, 89(6):062903.
- [20] Tsonev L. Luminescent activation of planar optical waveguides in LiNbO₃ with rare earth ions Ln³⁺-a review. *Optical Materials*. 2007, in press.
- [21] Zhang X, Xue D F, Kitamura K. Domain characteristics and chemical bonds of lithium niobate. *Materials Science and Engineering B*. 2005, 120(1-3):21-26.
- [22] Made D P N, Sahar M R, Sudin R. Interrelation of intrinsic defects and optical absorption properties of lithium niobate (LiNbO₃) crystals. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. 2005, 14(2): 237-243.
- [23] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S et al. Photorefraction in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations. *Applied Physics Letters*. 2000, 77(16):2494-2496.
- [24] Kar S, Bhatt R, Shukla V et al. Optical behavior of VTE treated near stoichiometric LiNbO₃ crystals. *Solid State Communications*. 2006, 137(6): 283-287.
- [25] Xue D F, Zhang S Y. The effect of stoichiometry on nonlinear optical properties of LiNbO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997, 9(36):7515-7522.
- [26] Abrahams S C, Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate. *Acta Crystallographica Section B*. 1986, 42:61-64.
- [27] Fay H, Alford W J, Dess H M. Dependence of second-harmonic phase-matching temperature in LiNbO₃ crystals on melt-composition. *Applied Physics Letters*. 1968, 12(3):89-92.
- [28] Peterson G E, Carnevale A. ⁹³Nb NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate. *Journal of Chemical Physics*. 1972, 56(10):4848-4851.
- [29] Smyth D M. Defects and transport in LiNbO₃. *Ferroelectrics*. 1983, 50:93-102.
- [30] Lerner P, Legras C, Dumas J P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *Journal of Crystal Growth*. 1968, 34:231-235.
- [31] Iyi N, Kitamura K, Izumi F et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal of Solid State Chemistry*. 1992, 101(2):340-352.
- [32] Zotov N, Boysen H, Frey F et al. Cation substitution models of congruent LiNbO₃ investigated by X-ray and neutron powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1994, 55(2):145-152.
- [33] Wilkinson A P, Cheetham A K, Jarman R H. The defect structure of congruently melting lithium niobate. *Journal of Applied Physics*. 1993, 74(5):3080-3083.
- [34] Blumel J, Born E, Metzger T. Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1994, 55(7):589-593.
- [35] Kojima S. Composition variation of optical phonon damping in lithium niobate crystals. *Japanese Applied Physics*. 1993, 32(9B):4373-4376.

- [36] Jermann F, Otten J. Light-induced charge transport in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ at high light intensities. *Journal of the Optical Society of America B*. 1993, 10:2085-2092.
- [37] Leroux C, Nihoul G, Malovichko G et al. Investigation of correlated defects in non-stoichiometric lithium niobate by high resolution electron microscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1998, 59(3):311-319.
- [38] Abdi F, Fontana M D, Aillerie M et al. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO_3 and its relationship to optical properties. *Applied Physics A*. 2006, 83(3):427-434.
- [39] Rebouta L, da Silva M F, Soares J C et al. Ion-beam/channeling characterization of LiNbO_3 :interaction between impurity sites. *Optical Materials*. 1995, 4(2-3):174-178.
- [40] He X K, Xue D F. Dopant occupancy in MgO-codoped lithium niobate crystals. *Journal of Rare Earths*. 2006, 24:276-280.
- [41] He X K, Xue D F. Doping mechanism of optical-damage-resistant ions in lithium niobate crystals. *Optics Communications*. 2006, 265(2):537-541.
- [42] 刘建军, 张万林, 张光寅. 掺镁铌酸锂晶体的缺陷结构及其结晶化学分析. *物理学报*. 1996, 45(11):1852-1857.
- [43] 孔勇发, 许京军, 张光寅等. 多功能光电材料——铌酸锂晶体. 北京:科学出版社, 2005.
- [44] Xue D F, Kitamura K. Dielectric characterization of the defect concentration in lithium niobate single crystals. *Solid State Communications*. 2002, 122(10):537-541.
- [45] Xue D F, Betzler K, Hesse H. Second order nonlinear optical properties of In-doped lithium niobate. *Journal of Applied Physics*. 2001, 89(2):849-854.
- [46] 李铭华, 杨春晖, 徐玉恒等. 光折变晶体材料科学导论. 北京:科学出版社, 2003.
- [47] Xue D F, Betzler K, Hesse H. Chemical bond analysis of the second-order nonlinear optical behavior of Mg-doped lithium niobate. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000, 12(28):6245-6252.
- [48] Xue D F, Betzler K, Hesse H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate. *Optics Communications*. 2000, 182(1-2):167-173.
- [49] Volk T, Wohlecke M, Rubinina N. Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate. *Ferroelectrics*. 1996, 183:291-300.
- [50] Razzari L, Minzioni P, Cristiani I et al. Photorefractivity of Hafnium-doped congruent lithium-niobate crystals. *Applied Physics Letters*. 2005, 86(13):131914.
- [51] Kong Y F, Liu S G, Zhao Y J et al. Highly optical damage resistant crystal: Zirconium-oxide-doped lithium niobate. *Applied Physics Letters*. 2007, 91(8):081908.
- [52] Burlot R, Moncorge R, Boulon G. Spectroscopic properties of Nd^{3+} doped $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{LiNbO}_3$ crystal fibers. *Journal of Luminescence*. 1997, 72-74:812-815.
- [53] Sekita M, Nakamura M, Watanabe A et al. Induced emission cross sections of near stoichiometric $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}, \text{Nd}$. *Journal of Applied Physics*. 2006, 100(10):103501.

- [54] Li A H, Sun L, Zheng Z R et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} in $\text{Sc}:\text{LiNbO}_3$ crystal. *Applied Physics A*. 2007, 89(4): 1005-1010.
- [55] Nuñez L, Cusso F. Polarized absorption and energy levels of $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}$ and $\text{LiNbO}_3(\text{MgO}):\text{Tm}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1993, 5(30):5301-5312.
- [56] Phillips J C. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Reviews of Modern Physics*. 1970, 42(3):317-356.
- [57] Levine B F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures. *The Journal of Chemical Physics*. 1973, 59(3):1463-1486.
- [58] 张思远. 复杂晶体化学键的介电理论及其应用. 北京:科学出版社, 2005.
- [59] 薛冬峰. 晶体的化学键和非线性光学效应:(博士学位论文). 长春:中国科学院长春应用化学研究所, 1998.
- [60] Xue D F, Betzler K, Hesse H et al. Search for new optical crystals by the chemical bond method. *人工晶体学报*, 2004, 33(4):605-612.
- [61] Plachinda P A, Dolgikh V A, Stefanovich S Y et al. Nonlinear-optical susceptibility of hilgardite-like borates $\text{M}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{X}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). *Solid State Science*. 2005, 7(10):1194-1200.
- [62] 邵美成. 鲍林规则与键价理论. 北京:高等教研出版社, 1993.
- [63] Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 1985, 41:244-247.
- [64] 薛冬峰. 晶体材料的设计与模拟. *人工晶体学报*. 2007, 36(4):743-749.
- [65] He X K, Xue D F, Kitamura K. Defects and domain engineering of lithium niobate crystals. *Materials Science and Engineering B*. 2005, 120(1-3):27-31.
- [66] Xue D F, Wu S X, Zhu Y C et al. Nanoscale domain switching at crystal surfaces of lithium niobate. *Chemical Physics Letters*. 2003, 377(3-4):475-480.
- [67] 张焕. 晶体的结构-化学键关系研究:(硕士学位论文). 大连:大连理工大学, 2007.
- [68] Yu D Q, Xue D F. Bond analyses of borates from the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2006, 62:702-709.
- [69] Yu D Q, Xue D F, Ratajczak H. Bond-valence parameters for characterizing O-H...O hydrogen bonds in hydrated borates. *Journal of Molecular Structure*. 2006, 792:280-285.
- [70] Yu D Q, Xue D F, Ratajczak H. Golden ratio and bond-valence parameters of hydrogen bonds of hydrated borates. *Journal of Molecular Structure*. 2006, 783(1-3):210-214.
- [71] Xue D F, Betzler K, Hesse H. Induced Li-site vacancies and non-linear optical behavior of doped lithium niobate crystals. *Optical Materials*. 2001, 16(3):381-387.
- [72] Xue D F, Iyi N, Kitamura K. Predicting temperature dependence of the refractive index and nonlinear optical coefficients in lithium niobate. *Journal of Applied Physics*. 2002, 92(8):4638-4643.

- [73] 薛冬峰. 化学键观点在寻找新型非线性光学晶体材料中的应用. 化学研究. 2001, 12(1):5-7.
- [74] Zhang X, Xue D F, Liu X Y. Ferroelectric nanodomain engineering at the -Z face of lithium niobate single crystals. *Physica B: Condensed Matter*. 2007, 387(1-2):147-150.
- [75] Zhang X, Xue D F. Bonding energy and growth habit of lithium niobate single crystals. *Journal of Rare Earths*. 2006, 24:241-244.
- [76] Zhang X, Xue D F. Bond energy prediction of Curie temperature of lithium niobate crystals. *Journal of Physical Chemistry B*. 2007, 111(10):2587-2590.
- [77] 许东利, 薛冬峰. 结晶成长的化学键合理论. 人工晶体学报. 2006, 35(3):598-603.
- [78] Xu D L, Xue D F, Ratajczak H. Morphology and structure studies of KDP and ADP crystallites in water and ethanol solutions. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 740(1-3):37-45.
- [79] Xu D L, Xue D F. Computational study of crystal growth habit and cleavage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, in press.
- [80] Zhang X, Xue D F, Liu M N et al. Microscopically structural studies of lithium niobate powders. *Journal of Molecular Structure*. 2005, 754(1-3):25-30.
- [81] 陈伟, 王占国, 林兰英. 晶体化学中的键电荷模型及其应用前景. 无机材料学报, 1995, 10(2):139-150.
- [82] Ziolkowski J, Dziembaj L. Empirical relationship between individual cation-oxygen bond length and bond energy in crystals and in molecules. *Journal of Solid State Chemistry*. 1985, 57:291-299.
- [83] Rebouta L, Smulders P J M, Boerma D O et al. Ion-beam channeling yields of host and impurity atoms in LiNbO₃: computer simulations. *Physical Review B*. 1993, 48(6):3600-3610.
- [84] Kling A, Valdrez C, Marques J G et al. Incorporation of tungsten in lithium niobate by diffusion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2002, 190:524-527.
- [85] Donnerberg H J, Tomlinson S M, Catlow C R A. Defects in LiNbO₃-II. Computer simulation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1991, 52(1):201-210.
- [86] He Y L, Xue D F. Bond-energy study of photorefractive properties of doped lithium niobate crystals. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007, 111(35):13238-13243.
- [87] Mouras R, Fontana M D, Bourson P et al. Lattice site of Mg ion in LiNbO₃ crystal determined by Raman spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000, 12(23):5053-5059.
- [88] Chernaya T S, Maksimov B A, Volk T R et al. Zn atoms in lithium niobate and mechanism of their insertion into crystals. *JETP Letters*. 2001, 73(2):103-106.
- [89] Volk T, Wohlecke M, Rubinina N et al. LiNbO₃ with the damage-resistant impurity indium. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 1995, 60(2): 217-225.
- [90] Shimamura S, Watanabe Y, Sota T et al. A defect structure model of LiNbO₃:Sc₂O₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1996, 8(37):6825-6832.

- [91] Zhao M G, Chiu M. Substitution site of the Fe^{2+} impurity in crystalline $LiNbO_3$. *Physical Review B*. 1994, 49(18):12556-12558.
- [92] Jablonski R, Kaczmarek S M, Pracka I et al. ESR and optical measurements of $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ single crystals doped with ions of the first transition series. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1998, 54(11):1701-1709.
- [93] Grachev V, Malovichko G. EPR, ENDOR, and optical-absorption study of Cr^{3+} centers substituting for niobium in Li-rich lithium niobate crystals. *Physical Review B*. 2000, 62(12):7779-7790.
- [94] Malovichko G, Grachev V, Hofstaetter A et al. ENDOR study of Cr^{3+} centers substituting for lithium in lithium niobate. *Physical Review B*. 2002, 65(22):224116.
- [95] Zhang G Q, Zhang G Y, Liu S M et al. Valence and electronic shell configuration characters of damage-resistant dopants in $LiNbO_3$ crystals. *Chinese Physical Letters*. 1998, 15(9):686-688.
- [96] Petrosyan A M, Hovsepyan R K, Kokanyan E P et al. Growth and evaluation of lithium niobate crystals containing nonphotorefractive dopants. *Proceedings of SPIE*. 2000, 4060:106-113.
- [97] Zhong J G, Jin J A, Wu Z K et al. Measurement of optically induced refractive-index damage of lithium niobate doped with different concentration of MgO. 11th International Quantum Electronics Conference. New York. IEEE Catalog. No. 80. CH 156-0, 1980:631-635.
- [98] Bryan D A, Gerson R, Tomaschke H E. Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Applied Physics Letters*. 1984, 44(9): 847-849.
- [99] Volk T, Rubinina N, Wohlecke M. Optical-damage-resistant $LiNbO_3:Zn$ crystal. *Optical Letters*. 1990, 15:996-998.
- [100] 冯锡淇, 张启仁, 应继锋等. 掺镁铌酸锂晶体阈值效应的研究. *中国科学 A 辑*. 1989, 6:665-672.
- [101] 范志新, 刘新福. 铌酸锂晶体最佳掺杂含量的理论计算. *人工晶体学报*. 2002, 31(1):67-70.
- [102] Xue D F, He X K. Dopant occupancy and structural stability of doped lithium niobate crystals. *Physical Review B*. 2006, 73(6):064113.
- [103] Li S Q, Liu S G, Kong Y F et al. The optical damage resistance and absorption spectra of $LiNbO_3:Hf$ crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006, 18(13):3527-3534.
- [104] Minzioni P, Cristiani I, Yu J et al. Linear and nonlinear optical properties of hafnium doped lithium niobate crystals. *Optics Express*. 2007, 15(21):14171-14176.
- [105] Iyi N, Kitamura K, Yajima Y et al. Defect structure model of MgO-doped $LiNbO_3$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995, 118(1):148-152.

- [106] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S et al. The correlation of MgO-doped near stoichiometric LiNbO₃ composition to the defect structure. *Journal of Crystal Growth*. 2000, 211(1-4):230-236.
- [107] Ashkin A, Boyd G D, Dziedzic J M et al. Optical-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO₃ and LiTaO₃. *Applied Physics Letters*. 1966, 9(1):72-74.
- [108] Schirmer O F, Thiemann O, Wohlecke M. Defects in LiNbO₃—I. Experimental aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1991, 52(1):185-200.
- [109] Li L, Zhou S H, Zhang S Y. Investigation on relationship between charge transfer position and dielectric definition of average energy gap in Eu³⁺-doped compounds. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007, 111(7):3205-3210.
- [110] Li H T, Fan Y X, Guo F Y et al. Growth and spectroscopic characterization of Fe₂O₃ highly doped near-stoichiometric LiNbO₃ single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2007, 303(2):651-654.
- [111] Suchocki A, Biernacki S W, Grinberg M. Nephelauxetic effect in high-pressure luminescence of transition-metal ion dopants. *Journal of Luminescence*. 2007, 125(1-2):266-270.
- [112] Hesselink L, Orlov S S, Liu A et al. Photorefractive materials for nonvolatile volume holographic data storage. *Science*. 1998, 282:1089-1094.
- [113] Bai Y S, Kachru R. Nonvolatile holographic storage with two-step recording in lithium niobate using cw lasers. *Physical Review Letters*. 1997, 78(15):2944-2947.
- [114] Amodei J J, Staebler D L. Holographic pattern fixing in electro-optic crystals. *Applied Physics Letters*. 1971, 18(12):540-542.
- [115] Micheron F, Bismuth G. Electrical control of fixation and erasure of holographic patterns in ferroelectric materials. *Applied Physics Letters*. 1972, 20(2):79-81.
- [116] Buse K, Adibi A, Psaltis D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature*. 1998, 393:665-668.
- [117] McMillen D K, Hudson T D, Wagner J et al. Holographic recording in specially doped lithium niobate crystals. *Optics Express*. 1998, 2(12):491-502.
- [118] Kang B, Rhee B K, Joo G T et al. Measurements of photovoltaic constant and photoconductivity in Ce, Mn:LiNbO₃ crystal. *Optics Communications*. 2006, 266:203-206.
- [119] Ren L Y, Liu L R, Liu D A et al. Dynamic characteristics of holographic recording and fixing in LiNbO₃:Ce:Cu crystal. *Optics Communications*. 2004, 238:363-369.
- [120] Ren L Y, Liu L R, Liu D A et al. Experimental and theoretical study of non-volatile photorefractive holograms in doubly doped LiNbO₃:Fe:Cu. *Optical Materials*. 2003, 23:261-267.

攻读硕士学位期间发表学术论文情况

1. Yali He, Dongfeng Xue. Bond-energy study of photorefractive properties of doped lithium niobate crystals. Journal of Physical Chemistry C. v111, n35, Sep 6, 2007, p13238-13243. (美国化学学会期刊, SCI 收录, 论文第三章)

2. Yali He, Dongfeng Xue. Microscopic characteristics of dopants in lithium niobate single crystals (invited talk). The 1st China-Japan Crystal Growth & Technology Symposium, September 23-26, 2007, Qingdao, China (论文第三章)

致 谢

本论文是在导师薛冬峰教授的悉心指导下完成的。薛老师严谨的治学态度、执着的探索和创新精神以及活跃的学术思想使我受益匪浅，终生难忘。在薛老师的教导下，我不仅学到了专业知识和科研方法，更重要的是学到了实事求是的治学态度、精益求精的工作作风、锲而不舍追求进步的学习精神以及为人处世的道理。这些宝贵的收获将使我终身受益。在此衷心感谢薛老师在学业上对我的精心指导以及在思想、生活上对我无微不至的关怀。

感谢贺祥珂、张旭两位师兄前期富有创新性的研究工作 [*Physical Review B* 73, (2006) 064113; *Journal of Physical Chemistry B* 111, (2007) 2587] 给我论文工作奠定的坚实理论基础。感谢在实验室工作期间同组师兄、师姐、师弟、师妹们对我提供的多方面帮助与支持，特别是在论文完成的最后阶段，感谢贺祥珂、张旭、谷晓俊师兄、李克艳、于大秋、刘美男师姐以及刘飞、吴俊书、孙丛婷、肖婉艳、高坤等同学对论文修改工作的帮助与讨论。感谢所有在学习上和生活上给予我关心、支持和鼓励的人们！

感谢父母及所有的亲人，他们的理解以及精神和经济上的帮助与支持，是我能够顺利完成学业的重要保证。