

摘 要

钽铌酸钾锂晶体是一种性能优异的电控光折变材料,在相变点附近,顺电相的钽铌酸钾锂晶体具有最大的二次电光系数、衍射效率高、电场响应速度很快,这些优良的性能使其成为最有前景的电控光折变材料。

正确而完备的材料性能表征是其用于实际器件的重要前提,对于载流子迁移率的测试,目前已有的实验研究多是通过一些光折变的实验方法进行的。测试系统比较复杂,有时需要通过测量与其相关的其他参数,间接计算得到其电荷迁移过程的信息,而并非直接得到材料的载流子迁移率。针对这一问题,本论文的主要内容就是建立晶体材料载流子迁移率的测量系统,探索 KLTN 晶体载流子迁移性能与其掺杂元素以及实验条件之间的关系。

本论文采用渡越时间(Time-of-Flight)方法对钽铌酸钾锂及其掺杂晶体的载流子迁移过程进行研究。论文工作中,根据晶体样品吸收光谱的特点,选择合适波长、脉宽以及重复频率的脉冲激光器,搭建实验平台,对不同掺杂及浓度的晶体样品在不同的条件下进行实验,改变取样电阻以及外加电压,分别得到实验数据;根据理论模型进行数据分析,判断出晶体样品的主要载流子类型,得到载流子迁移率等电荷迁移过程中的典型值,并对不同条件下的实验结果进行对比分析,得到结论。

实验结果表明,利用渡越时间(TOF)方法可以测量钽铌酸钾锂晶体材料中的载流子迁移率,要严格选取合适的测量条件,才能获得准确、可靠的测试结果。改变实验条件,我们的实验平台可以用于测试其他的晶体样品,适用性很广。从结果中可以看出,钽铌酸钾锂晶体具有较大的载流子迁移率,掺杂元素以及掺杂量都对其载流子迁移特性影响较大。

关键词: 钽铌酸钾锂晶体; 载流子迁移率; 渡越时间方法

Abstract

Potassium lithium tantalate niobate $K_{1-y}Li_yTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KLTN) single crystal is promising electro-optic (EO) material for voltage-controlled photorefractive (PR) applications. KLTN crystal near the Curie temperature seems very promising to be a material for electroholography applications because of its photorefractive sensitivity, higher diffraction efficiency and faster photorefractive response time.

The most important premise to application of devices is correct and perfect material performance expression. Most of carrier mobility research is indirect photorefractive method that measure parameter related to mobility using complex experience, and not a direct study method. So, main content of this thesis is that set up an experimental system for carrier mobility measurement, and research the connection between mobility property of KLTN and adulteration, experimental conditions.

In this thesis, we study carrier mobility of KLTN and doped KLTN crystal using Time-of-Flight method. In our work, we will choose laser wavelength, pulse width, and frequency based on sample's absorption character, test mobility performance of a series sample under different experimental condition. According to theory model, analysis data and get a number of transport properties such as the sign of the majority carrier, and the drift mobility (μ).

Finally, the result illustrate that TOF method can be used to measure carrier transport of photorefractive single crystal. The correct and credible outcome can be obtained only if experimental condition had been strictly select. Changing the experimental conditions, we can explorer other crystal's carrier mobility by our experimental system. This method has a wonderful suitability. From the result, KLTN crystal has large carrier mobility, and adulteration and quantity of adulteration both can exert an enormous influence on crystal transport property.

Keywords: Potassium Lithium Tantalate Niobate Crystal, Photocarrier Mobility, Time-of-Flight Method

目 录

摘要	I
Abstract	II
第 1 章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 国内外研究现状	2
1.3 研究手段及表征方法	4
1.3.1 研究手段概述	4
1.3.2 渡越时间法	5
1.3.3 渡越时间法需满足的实验条件	8
1.4 本文的主要研究内容	9
第 2 章 KLTN 样品的准备、吸收谱以及介电温谱测试	10
2.1 引言	10
2.2 TOF 实验晶体样品的制备	10
2.2.1 KLTN 系晶体的生长及定向、切割、抛光处理	10
2.2.2 样品清洗	10
2.2.3 磁控溅射镀膜	11
2.3 样品吸收特性测试	13
2.4 样品介温特性测试	16
2.5 本章小结	19
第 3 章 载流子迁移机制以及 TOF 实验系统	20
3.1 引言	20
3.2 载流子迁移机制	20
3.2.1 扩散	20
3.2.2 漂移	21
3.2.3 光生伏打效应	21
3.3 晶体内的缺陷及陷阱对载流子的影响	21
3.4 TOF 实验系统的搭建	23
3.5 实验信号的提取和优化	26

3.6 本章小结	28
第 4 章 KLTN 晶体 TOF 信号的处理与迁移率的计算	29
4.1 TOF 光电流信号处理的理论基础	29
4.1.1 Scher-Montroll 模型	29
4.1.2 KLTN 晶体载流子渡越时间的获得	30
4.2 KLTN 晶体载流子迁移过程研究	32
4.2.1 外电路 RC 特性的影响	32
4.2.2 KLTN 晶体载流子迁移率的计算	36
4.2.3 迁移率与外加电场的依赖关系	39
4.3 本章小结	43
结 论	45
参考文献	46

中国知网
CNKI

第1章 绪 论

1.1 引言

21 世纪是光通信飞速发展的世纪,随着网络化时代的到来,呈指数级增长的大量信息对与其相关的一系列产业的发展提出了更高的要求。信息系统能否充分发挥其作用,强烈依赖着相关器件的性能。目前用于光通信器件的功能材料主要有用作光源的发光材料和激光材料;用于光传输的导光材料,主要是光纤;用于信号调制和各种光开关的电光材料及光折变材料等。其中,具有光信息处理功能的光折变材料以其易于制作集成化和全光化器件的巨大优势,成为不可代替的材料,人们也对其进行了大量的研究工作。

顺电相钽铌酸钾锂(KLTN)晶体是近年发展起来的性能优异的电控光折变材料^[1]。相变温度附近的 KLTN 晶体电光效应显著,是目前发现的具有最大二次电光系数的晶体。KLTN 晶体的光折变灵敏度很高,外加电场下,晶体的折射率改变可达 10^{-2} ,制成的马赫-曾德尔型波导光开关的半波电压小于 3V,传输损耗小于 0.5db/cm^[2]。由此可见,对顺电相 KLTN 晶体的光学性能进行研究将促进全光网络及光学信息处理等领域的发展。

在将晶体材料应用于实际之前,对其进行正确的性能表征是极为必要的。对于光折变晶体而言,其各种光折变性能是最主要的考察参数,包括折射率,电光系数,衍射效率,载流子浓度,光电导,暗电导等参数,目前对光折变材料的研究主要集中在:

1. 获得高质量、大尺寸的晶体样品,这是进行科研及实际生产的关键。
2. 通过掺杂或组元替代等手段,开发和研究性能优异、物理性质稳定的光折变材料。
3. 光折变新材料的探索,发掘光折变材料在信息存储,信息处理方面的潜能。
4. 探索光折变过程中晶体内部的载流子输运,陷阱的作用以及光栅建立的情况,透彻研究相关的光折变性能以及机理。

在这其中,晶体载流子迁移的过程能够准确反映样品内部缺陷与能级的情况,是光折变晶体性能考察中重要的部分,对晶体样品载流子迁移过程准确而全面的表征,是实际应用以及进一步科学研究的基础。例如光折变晶体用于制

造空间光调制器, 电控光折变器件等结构时, 为了提高器件性能, 必须使载流子处于良好的捕获、迁移状态中, 此时需要对材料中电子/空穴输运的动力学特性有详细了解, 对载流子迁移率进行精确测定, 以便于器件设计。因此, 作为电荷传输过程的一个重要物理表征, 载流子迁移率(carrier mobility)的测量就成为各种光电材料相关研究的一个重要课题。

鉴于目前国内在载流子迁移率方面的研究较少, 许多材料制备研究队伍由于没有合适的表征手段, 使得新材料的性能得不到国际同行的认可, 器件设计方面也缺少必要的参数, 因此, 本课题的主要目的就是组建一套光折变晶体材料载流子迁移率的测量系统, 并在该过程中探索该方法最佳的测试参数设置的规律, 从而可以使用该测试方法进行实验研究, 对现有的晶体材料载流子输运方面的性质进行分析。

1.2 国内外研究现状

顺电相 KLTN 晶体实现其多种光学特性的基础是其具有十分优异的光折变性能, 自从 1966 年 A. Ashkin^[3]等发现光折变效应以来, 光折变的应用研究就一直受到研究人员的关注, 人们对光折变效应的物理机制进行了深入的探索和研究。Chen^[4]提出了载流子在外场和内部极化电场作用下的漂移机制和扩散迁移机制, 随后 D. L. Staebler^[5]提出了光激发载流子按光强梯度分布引起扩散的迁移机制, 并指出在低电导材料、光栅间距较小的情况下, 载流子的扩散是最主要的迁移机制。与此同时, 人们还认识了一种新型的载流子迁移机制—光生伏打效应。在这些理论研究工作的基础上, 1979 年, Kukhtarev^[6]全面的分析了光折变效应的微观过程, 考虑了扩散, 漂移和光生伏打电流载流子的迁移机制, 从理论上给出了描述光折变效应的动力学方程, 称为带运输模型(Band Transport Model)。1980 年, J. Feinberg^[7]也提出了跳跃模型(Hopping Model), 该模型以直观和概括的方式描述了光激发电荷的迁移运动, 即将电荷迁移过程看作从一个陷阱位置到另一个近邻陷阱位置上的跳跃过程, 其跳跃的几率正比于辐照的光强和电场强度。这两个模型都能对光折变现象给予较好的说明。

对于 KLTN 晶体材料本身, 人们也做了大量的研究。目前, 用于光学应用研究的 KLTN 晶体多由顶部籽晶助熔剂法(Top Seeded Solution Growth Method, TSSG)法生长。1993 年, 美国加州理工学院 Yariv^[8]教授领导的晶体材料研究小组首先用 TSSG 方法生长出了 KLTN 晶体。晶体的成分为 $\text{Cu}_{0.004}\text{:K}_{0.95}\text{Li}_{0.511}\text{Ta}_{0.867}\text{Nb}_{0.129}\text{O}_{3.0}$, 属立方钙钛矿结构, 光学质量很高, 在偏

光显微镜下可以观察到轻微的生长条纹。从这时开始,人们对 KLTN 晶体进行了大量结构以及介电方面的研究,而后又开始针对顺电相下的 KLTN 晶体在居里点附近所表现出的优异的电光性能进行了大量研究。A. Agranat^[9]等首先研究了掺铜 KLTN 晶体在外加电场作用下的光折变性质。晶体的二次电光系数很大,衍射效率也很高,在 1.6kV/cm 外电场下,光折变灵敏度为 $7.30 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{J}$ 。电控光折变光栅的折射率变化达到了 8.5×10^{-5} 。1996 年, X. Tong^[10]等人用降温法对 KLTN 中的光折变光栅进行了固定,固定后光栅的衍射效率为原光栅的 66%。1998 年, B. Pesach^[11] 等人研究了 KLTN 室温下的全息存储能力。近几年,科研人员开始尝试将 KLTN 晶体制成薄膜用于波导^[12]等器件当中,取得了较好的实验结果。

就国内的情况而言,我国在人工合成光学晶体方面已经具有了一定的经验和实力。山东大学晶体材料研究所、南开大学、上海硅酸盐研究所、福建物构所等单位长期从事新型光电子信息材料及器件、光纤光栅器件方面的研究工作,并取得很多国际领先的成果^[13]。近期,哈尔滨工业大学的田浩等,对纯 KLTN, KNTN 晶体以及铜、铁、锰掺杂晶体的生长、结构、介电、二次电光性能,以及二波耦合等性能进行了研究,得到了很多的实验结果^[14,15]。

在光折变晶体性能研究的过程中,也发展出了一些对晶体电荷传输性能进行测试的方法。这里,电荷传输参数 $\phi\mu\tau$ (量子效率 ϕ , 载流子迁移率 μ , 载流子寿命 τ) 是影响光折变材料灵敏度和响应时间的一个重要物理量。目前已经出现的关于它的测量方法可以分为电学方法(光电导测量),光学方法(光致双折射变化测量)和全息方法(光折变二波耦合技术)。

1982 年, R.Grousson 采用光致双折射变化的方式,得到了掺铁铌酸锂晶体的量子效率 $\phi(10^{-2})$ 和光生载流子迁移距离 $L(60\text{\AA})$ ^[16]。1983 年, R.Grousson 又采用改进的双折射技术得到了 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 的量子效率 $\phi(0.03 \sim 1.00)$, $\mu\tau(5.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V})$ 和暗电导 $[2 \times 10^{-15} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}]$ ^[17]。1985 年, R.A.Mullen^[18] 的二波耦合方法利用光致光栅擦除技术同时测定 BSO 晶体的三个光折变参数从而求出电荷传输参数,但他的实验系统比较复杂。1987 年, M.D.Ewbank^[19] 的二波耦合方法是把光栅形成率 Γ 作为入射光强 I 的函数,测定 SBN 晶体的 Γ 和 I 的线性关系,从拟合直线的斜率算出 $\mu\tau$ 。

由此可见,上述测试中所采用的光学方法普遍存在无法直接得到载流子迁移率的问题,而需要通过测量与其相关的其他参数,利用理论模型间接的计算所得,这些方法会引起测试的误差,得到的结果并不能很好的反映样品的真实

情况,这就要求我们寻求一种直接的测试方法去得到样品载流子迁移性能的参数;然而通过查阅相关的文献资料发现,对于此类晶体材料的载流子迁移情况直接的测试与研究还不多见,能够进行借鉴的是硅酸铋系晶体、有机光电导材料、薄膜材料等在进行电光测试时采用的方法,以此为基础发展出适合 KLTN 晶体样品使用的测试手段。

1973 年 S. L. Hou^[20] 等人开始尝试使用渡越时间法(Time of Flight) 方法测试硅酸铋(BSO)晶体的载流子迁移率,但其测试过程中由于实验设置上的问题,存在一些不匹配的情况,得到的结果不够准确。随后又有大量的实验科学家通过改进该方法,准确的表征了 BSO 及同系列晶体的载流子迁移行为。1994 年, J. J. Sluss^[21]通过改进的 TOF 方法得到了一些受人认同的实验结果,同时该方法也被广泛的接受,用于其他各种材料的光电性能测试中,本课题也将采用这种实验方法,对 KLTN 晶体样品进行研究。

对晶体材料内部光折变机制进行深入研究,可以更好的对光折变效应加以利用,将材料的性能充分的优化。该方面理论上的研究已经较为完备,但在实验上精确观察晶体内部光折变现象产生的载流子输运过程的研究并不多见,这主要是由于晶体生长困难、产生信号较弱、不易探测等原因。但显然,晶体内部载流子的输运以及光电导性能是材料具有光折变效应的基础,因此研究材料的载流子输运特性对于研究光折变效应具有重要的意义。

1.3 研究手段及表征方法

1.3.1 研究手段概述

用于描述光折变效应的一系列数理方程涉及到许多材料的光学参量,如载流子迁移率、载流子寿命、电子空穴竞争因子、电光系数等。为了证明理论模型适用于实验结果以及材料的性能,必须首先确定这些参数。其重要性表现在以下方面:

1. 确定的材料参数对于特定材料光折变效应模型的理解及修正有重要意义;
2. 开发制备新材料时材料性能的表征是必须进行的工作之一;
3. 材料参数能用于预测光折变器件的性能。精确地确定材料参数的难点在于高质量晶体材料的获得以及正确的实验方法和测试手段。过去,不同的实验室生长出来的晶体,光折变性能各不相同,甚至同一个晶

体也会有不同的实验结果，这会极大影响材料参数的确定工作，同时造成材料参数与光折变性能之间的关系变得含糊。然而，某些材料参数如载流子迁移率，复合时间等相关参数会随样品不同呈现明显的变化，可以通过实验精确测量。

由于获取材料载流子迁移方面的信息对于材料的应用和性能提高有很大的帮助，故目前已针对半导体材料、有机聚合物材料、薄膜材料以及晶体材料的不同特点发展出了不同的测量方法。对于材料载流子迁移过程的探测，有以下几种常用的方法：

1. 二波耦合技术：这种方法即为本章前面所介绍过的光学探测方法，利用光折变技术表征材料性能，通常研究其光栅的衰减过程，而不是光栅的形成过程。因为在二波耦合光栅形成过程中由于光束的相互作用非常复杂，光束强度和相位由于外界干扰会发生变化，导致光栅的形成也非常敏感。测试系统复杂，也不能得到直接的结果。
2. 透射光电流法^[22]：这种方法主要是测量光照情况下晶体内的光电流的响应，电荷迁移率的数值可由最大光电流值推导出来。光电流衰减的测量不仅能得到复合时间参数，还可以揭示多重陷阱的存在，即衰减的多重组分，该方法对于本课题有一定的借鉴意义。
3. 全息平移时间法^[23]：若两束脉冲平面光在光折变晶体中产生干涉，光激载流子会引发两种超强光栅：电子光栅和陷阱光栅，但并无空间电荷场产生，其中电子光栅是可以移动的，而陷阱光栅是不动的。在外加电场的作用下，探测光束可以得到净空间电荷的发育情况，从中可以得到载流子的迁移率。
4. 感生光电流法：该方法的原理是在光电导材料上施加一个震荡或移动干涉条纹，则晶体内部会感生出光电流。通过理论拟合找出与实验结果的最佳吻合，就可能获得关于深陷阱浓度、主导载流子类型、载流子迁移率-寿命乘积以及横向与纵向迁移率之比等参数。

通过对上述方法的分析对比，并结合现有的实验条件，在本课题的研究中将采用类似感生光电流方法的渡越时间方法来进行实验。

1.3.2 渡越时间法

TOF(Time of Flight)方法为光电测量方法^[24,25]，目前被广泛用于有机材料载流子输运动力学研究中，而较少用于晶体性质测量中，但鉴于该方法的优越

性，即实验光路简单，测试精度高，故将该方法引入光学晶体的输运性质测量中是可取的。

TOF 的基本测量电路如图 1-1 所示。上电极 A 为透明电极，下电极 B 为金属电极，中间的样品是待测的材料， R 为取样电阻，阻值远小于样品电阻， C 为电容，外加直流电压为 V_A ，测量的材料必须具有较好的光生载流子功能。当然，对不同的材料，光生载流子可通过选择光源获得更高的产生率。

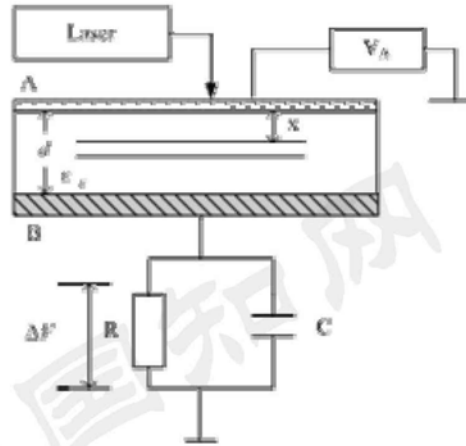


图 1-1 TOF 法的基本原理

Fig.1-1 Basic principle of TOF technique

TOF 法的基本原理为：厚度为 d 的被测样品，在其上、下电极间加电压 V_A ，这样在样品中就会建立起一个电场 E_0 ，则：

$$E_0 = V_A / d \quad (1-1)$$

此时，样品的两电极上分别带有 $-Q$ 和 $+Q$ 的电荷。取样电阻 R 通常远小于样品电阻，电容 C 包括外加的电容、样品对地的电容和引线电容。这时给样品一个外加激励源，激励脉冲宽度应远小于载流子渡越时间。首先讨论所观察的是正电荷的情况，它们将在外电场 E_0 作用下向下电极 B 移动，时间 t 时到达 x 位置(取上电极处 $x=0$)，由于静电感应，上下电极的瞬时总电荷分别变为 $-Q+q_1$ 和 $Q+q_2$ ，这一层载流子将改变样品中原来的场。设电荷层上边的电场强度变为 E_1 ，下部电场变为 E_2 ，另外由于外加电压未变，因此有：

$$E_1 \cdot x + E_2 \cdot (d - x) = E \cdot d \quad (1-2)$$

式中 d 是两极之间的距离。根据高斯定理有：

$$-S \cdot \epsilon_0 \epsilon_r E = -Q \quad (1-3)$$

$$-S \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r E_1 = -(Q - q_1) \quad (1-4)$$

$$S \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r E_2 = Q + q_2 \quad (1-5)$$

式中 S 是载流子薄层的面积，即两电极间工作区域的面积。由式(1-2)~(1-5)联合解得电极上的感应电荷和上下两部分的电场强度为：

$$E_1 = E_0 - \frac{Ne}{\varepsilon_0 \varepsilon_r S} \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad (1-6)$$

$$E_2 = E_0 - \frac{Ne}{\varepsilon_0 \varepsilon_r S} \frac{x}{d} \quad (1-7)$$

$$q_1 = Ne \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad (1-8)$$

$$q_2 = Ne \frac{x}{d} \quad (1-9)$$

式中 N 是被激励出的总的载流子数。在载流子层向下运动的过程中，当载流子层由 $x=0$ 运动到 $x=x$ 处过程中，下电极 B 上电荷量的总变化为：

$$\Delta Q = \varepsilon_0 \varepsilon_r A \Delta E_2 = Nex/d \quad (1-10)$$

因而电阻两端的电压增量为：

$$\Delta V(t) = \frac{Ne}{Cd} x = \frac{Ne}{Cd} vt \quad (1-11)$$

式中 $v = d/T_r$ 称为漂移速度。在整个回路中，也可以不加外电容，或是外电容的值无限小，使 $RC \ll T_r$ ，这时电荷在极板上的变化局可以直接在取样电阻 R 上产生电流脉冲：

$$i = \frac{Ne}{d} v \quad (1-12)$$

由这个电流脉冲宽度即可求得 T_r 。理想的电流脉冲曲线如图 1-2a)所示，但由于漂荷载流子与深浅陷阱相互作用不断地损失，所以实际测得的曲线如图 1-2b)。

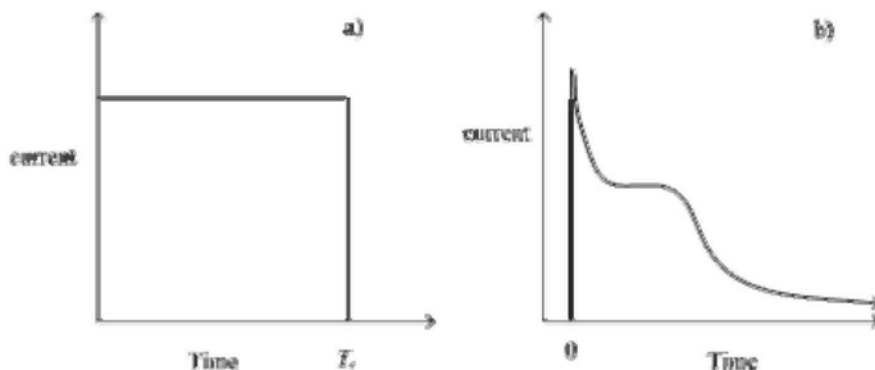


图 1-2 TOF 实验信号 a)理想迁移情况 b)实际迁移情况

Fig.1-2 TOF experimental signal a)ideal transient b)real transient

由上面的方法测得电子渡越时间 T_r 后，就可以由样品厚度 d ，外加电场 E 求出载流子的迁移率：

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{d^2}{T_r V_A} \quad (1-13)$$

可见 TOF 测试的关键技术在于准确地测出渡越时间 T_r 。式中 μ 为载流子迁移率，单位为 $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 或 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，反映了样品内部的载流子在电场作用下的运动能力。

在测量具有深陷阱的材料时通常采用不使用外电容的方法，而仅将样品的电容作为 RC 回路中的唯一电容来处理，在保证 $RC \ll T_r$ 的前提下选择取样电阻的值，以保证 TOF 法可以用于晶体样品载流子的测试。

1.3.3 渡越时间法需满足的实验条件

渡越时间法是直接测量注入的过剩载流子通过样品的漂移时间的方法，测量的结果比较准确，所得的信息比较多，不仅可以直接得出材料中载流子的迁移率，而且还能给出载流子输运的动力学信息。利用该方法研究材料的电输运性质，应注意满足以下几个条件：

1. 要选择激励波长，使之处于材料的吸收区内，保证光子的能量可以使样品内的载流子被激发，并发生跃迁。
2. 要控制弱光注入，使光激励产生的载流子电荷量远小于电极板上的电荷量；否则会使光穿透深度过深，导致材料的体激发。
3. 要确保光生载流子薄层 $d \ll L$ ，还得要求激励的光脉冲足够短，即光

脉冲宽度 $T \ll T_r$ (渡越时间)。

4. 测试系统 RC 电路的响应时间 $\tau=RC$ 应该远远小于载流子的平均渡越时间, 这样可以保证测量的精度和满足 Scher-Montroll 模型所需要的条件。
5. TOF 法假设载流子从一个表面注入, 因此需要脉冲光在一个电极处被很强地吸收, 需要对电极进行处理, 使前表面同时满足通光与良好的导电性。

对于多数载流子迁移率较小的材料, 常常难以满足上述苛刻的实验条件, 因此如何提高实验的准确性, 得到好的 TOF 信号, 是目前需要解决的问题。

1.4 本文的主要研究内容

本课题的目的是分析 KLTN 晶体内部光生载流子激发、迁移过程, 建立起一套可以用于探测晶体内部载流子输运特性的实验平台, 精确探测晶体内部的光生载流子迁移率, 并对其进行分析, 与其他相关材料进行比较, 探讨其对光折变性能的影响。

本论文的第二章介绍 TOF 实验的前期准备包括样品的准备、吸收性能以及介温性能的测试。第三章简要介绍载流子迁移的机制、主要理论, 以及分析方法, 给出 TOF 实验系统的搭建、实验条件的选择以及信号的获取。最后一章首先介绍用于数据处理的数学模型, 然后将实验得到的数据进行分析处理, 进行计算得到几个样品的空穴及电子迁移率, 探讨实验设置对结果的影响, 以及外加电场与载流子迁移率的依赖关系, 同时对载流子迁移率与光折变效应、样品掺杂之间的关系进行简单的分析。

第2章 KLTN 样品的准备、吸收谱以及介电温谱测试

2.1 引言

由于顺电相 KLTN 晶体具有优异的铁电、介电、电控光折变性能,近几十年来逐渐成为光折变材料方面的研究热点,人们对其光折变内部机理、特性以及应用都进行了大量的研究,但其内部载流子输运的动力学过程较少涉及,本课题的研究内容即为:使用 TOF 方法,探测 KLTN 晶体被光激发后,其内部光生载流子输运的情况。

2.2 TOF 实验晶体样品的制备

2.2.1 KLTN 系晶体的生长及定向、切割、抛光处理

KLTN 晶体采用顶部籽晶方法(Top Seed Solution Growth 或称 TSSG) 进行生长,课题组内已经掌握了该项晶体生长技术,能够按照实验要求生长出尺度适宜,光学性能良好的晶体样品。

晶体生长出来之后,首先进行定向处理。采用丹东东方晶体有限公司生产的 DX-7A 型硅单晶片定向仪对钽铌酸钾钠晶体进行定向,利用 X 射线衍射原理测定晶面为 100、110、111、210 等,测量精度为 $\pm 30''$,最小读数为 $10''$ 。

对柱状的晶体样品定向后,垂直于 $\langle 001 \rangle$ 方向切割,将样品按照实验要求切成片状。操作时采用西北机器厂的 J5085-1/ZF 型高精度切割机进行切割。

晶体样品在切割完毕后,其切割面是不透光的,在进行相关性能测试之前,需要对晶体进行抛光处理,将片状晶体放于抛光机上抛光其两侧,使其厚度达到 0.5mm 以下即可。抛光处理在 MTI corporation 生产的 UNIPOL-802 型抛光机上进行。

2.2.2 样品清洗

考虑到 TOF 实验的精密性,为了获得优良的实验样品,必须对样品的每一步处理进行严格的清洗,彻底清除表面污染物。清除样品表面污染物的主要手段有化学清洗法、超声波清洗法、离子轰击法和真空烘烤法等。在测试样品

的制备过程中，主要以化学洗涤法和超声清洗法为主。样品主要按以下步骤进行清洗：

1. 将样品置于载玻片放入小烧杯中，倒入丙酮/乙醇混合液体进行 15 分钟的超声清洗；
2. 将载玻片取出，放入另一烧杯，倒入去离子水，加洗涤剂，煮沸 5 分钟；
3. 待烧杯温度较低，再转移至超声清洗机中，超声洗涤 15 分钟；
4. 倒出洗涤液体，用自来水冲净洗涤剂，再倒入去离子水，煮沸至无气泡；
5. 换新去离子水，再超声 15 分钟；
6. 取出并在红外灯下干燥；

样品经过以上的清洗过程之后，即可进入真空镀膜阶段。

2.2.3 磁控溅射镀膜

本文前面已经提到，TOF 实验对样品前表面电极的要求是既能通光又要有良好的导电性能，通过查阅文献，发现对样品前表面镀金属膜是比较好的方法。

具体操作时使用 HSJD-500 型磁控溅射真空镀膜机，在已抛光并清洗后的晶面上镀了约 30nm 的金膜，经检测金表面导电性能良好，使用光纤光谱仪探测金膜的透射谱，发现在 532nm 处，其透过率可达 60%，如图 2-1 所示，以上两点均满足实验要求。

HSJD-500 型磁控溅射真空镀膜机的工作原理是：以磁场改变电子的运动方向，束缚和延长电子的运动路径，提高电子的电离几率和有效地利用电子的能量。因此，在形成高密度等离子体的异常辉光放电中，正离子对靶材轰击所引起的靶材溅射更有效，同时受正交电磁场的束缚的电子只能在其能量将尽时才能沉积在基片上。这就是磁控溅射具有低温、高速两大特点的机理。

在进行镀膜时，磁控溅射靶采用静止电磁场（其中磁场为曲线型），电子在电场作用下，加速飞向基片的过程中与氩原子发生碰撞。若电子具有足够的能量时，则电离出 Ar^+ 并产生电子。电子飞向基片， Ar^+ 在电场作用下加速飞向阴极（溅射靶）并以高能量轰击靶表面，使靶材发生溅射。在溅射粒子中，中性的靶原子或分子沉积在基片上形成薄膜，即完成镀膜。该镀膜机具有沉积

速度可调、膜厚均匀等特点，适合于 Al、Au、Cu、Ti 等金属靶材的溅射镀膜。

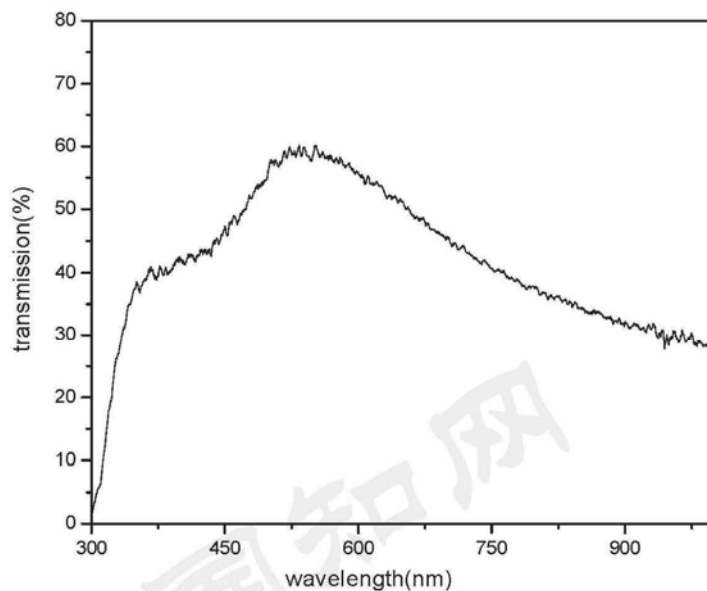


图 2-1 30nm 金膜的透射谱

Fig. 2-1 Transmission of 30nm Au electrode

通光面电极镀好以后，在另一侧的晶面上镀银电极，烧结一个小时，待电极牢固后在两侧粘好银线，以备接入电路使用。处理完毕的样品如图 2-2 所示：

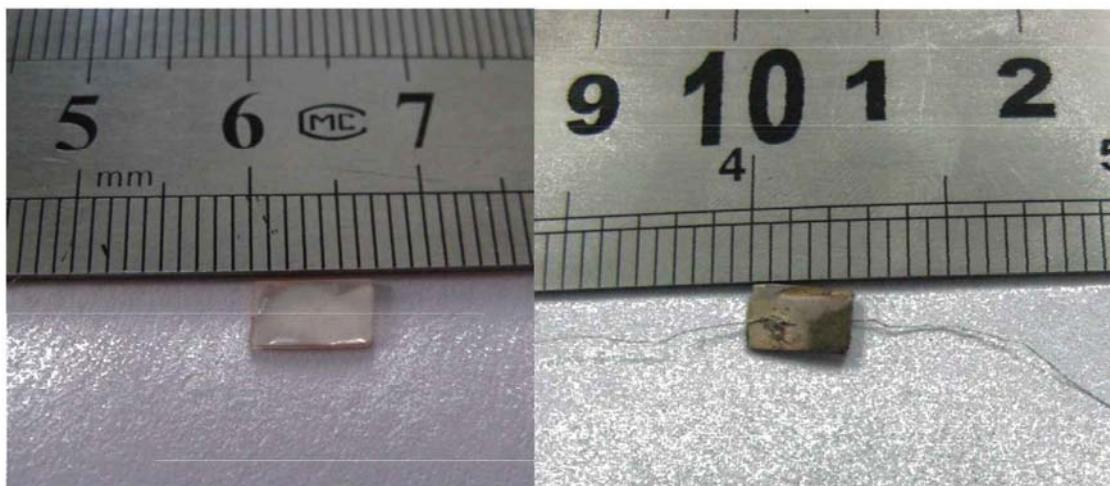


图 2-2 处理完毕的实验样品

Fig. 2-2 Handled experimental sample

为了能够更好对 KLTN 晶体样品的性能进行对比分析，本课题中所进行实验测试的样品共四块，它们的名称、配比、结构及尺寸信息列于表 2-1 中：

表 2-1 实验样品的基本信息

Table 2-1 Experimental sample's basical information

编号	样品名称	晶体组分	尺寸(l×w×h)
1#	纯 KLTN	$K_{0.95}Li_{0.05}Ta_{0.64}Nb_{0.36}O_3$	4.66mm×4.4mm×0.321mm
2#	Fe0.03wt%掺杂 KLTN	$Fe_{0.03wt\%}$; $K_{0.95}Li_{0.05}Ta_{0.60}Nb_{0.40}O_3$	6.8mm×5.4mm×0.461mm
3#	Fe0.15wt%掺杂 KLTN	$Fe_{0.15wt\%}$; $K_{0.95}Li_{0.05}Ta_{0.60}Nb_{0.40}O_3$	5.790mm×2.567mm×0.304mm
4#	Cu0.25mol%掺杂 KLTN	$Cu_{0.25mol\%}$; $K_{0.95}Li_{0.05}Ta_{0.59}Nb_{0.41}O_3$	6.266mm×4.075mm×0.182mm

2.3 样品吸收特性测试

TOF 实验要求样品在激发光源波长处能够发生吸收，这样才能保证光子能量的注入，以使被测样品内的光生载流子有尽可能高的量子产率，保证电子空穴对的产生。可见，样品吸收光谱的测试是极为重要，本课题中对吸收光谱的测量就是为了找到适宜的激发光波长，使晶体样品能够被有效激发，而不会通过晶体产生传输或是体激发，这里，激发光波长是否正确测定对实验结果的影响很大。

吸收谱测试的原理简述如下：根据朗伯(Lambert)定律^[26]的描述，单色平行光 I_0 沿 x 方向通过厚度为 l cm 的晶体时，其强度的变化规律可表述为：

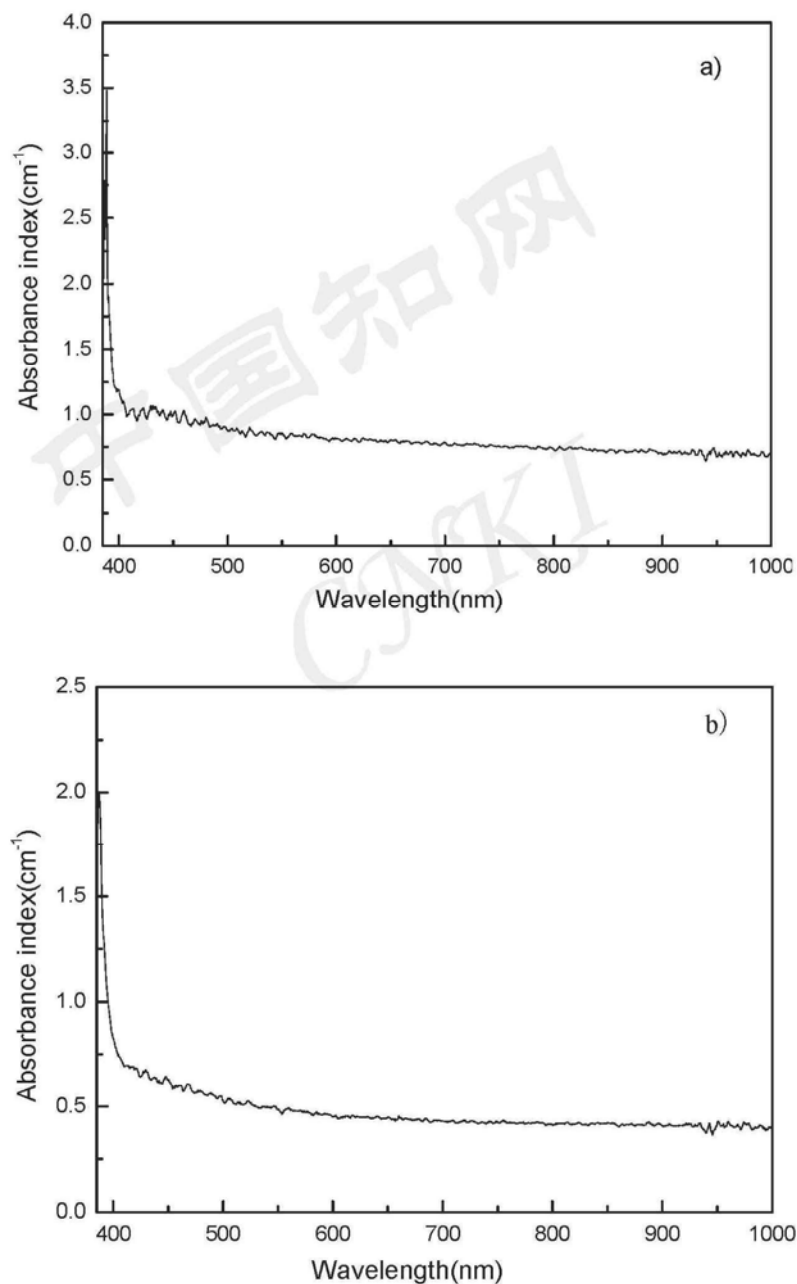
$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2-1)$$

式中 I 为 $x=l$ 处的光强。 α 是吸收系数，其量纲是长度的倒数， α^{-1} 的物理意义是光强因吸收而减少到原来的 $e^{-1} \approx 36\%$ 时所穿过晶体的厚度。对于线性吸收，它是个与光强无关的比例系数，单位用 cm^{-1} 来表示。通过公式

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln \frac{I}{I_0} \quad (2-2)$$

实验中分别测出入射光强度 I_0 、通过晶体的出射光强度 I 和测试样品厚度 l ，可以很容易算出 α 值。

实验中, 使用 Ocean Optics 公司的 HR2000CG-UV-NIR 型光纤光谱仪测量, 光源为卤素灯, 波长覆盖 300nm~1100nm 的紫外-可见光-近红外波段。测量结果如图 2-3 所示: Fe0.03wt%:KLTN 指掺杂铁的重量比为 0.03%的 KLTN 晶体, Fe0.15wt%:KLTN 代表掺杂铁的重量为 0.015%的 KLTN 晶体, Cu0.25mol%:KLTN 代表掺杂铜的摩尔比为 0.15%的 KLTN 晶体。由吸收光谱的结果, 我们就可以对激励光源进行选择。



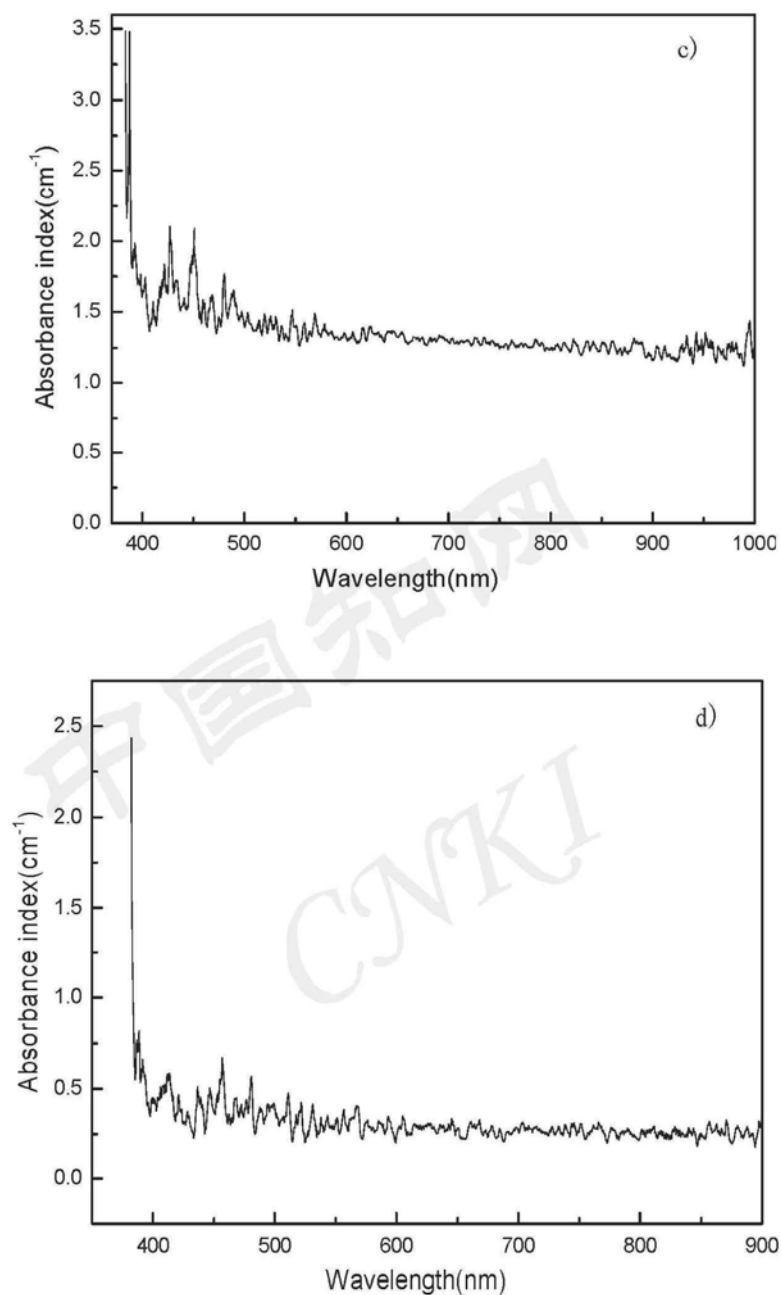


图 2-3 KLTN 晶体样品的吸收光谱 a) 纯 KLTN 晶体 b) Fe0.03wt%:KLTN 晶体 c) Fe0.15wt%:KLTN 晶体 d) Cu0.25mol%:KLTN 晶体

Fig.2-3 Absorption spectrum of KLTN crystal a) pure KLTN crystal b) Fe0.03wt%:KLTN crystal c) Fe0.15wt%:KLTN crystal d) Cu0.25mol%:KLTN crystal

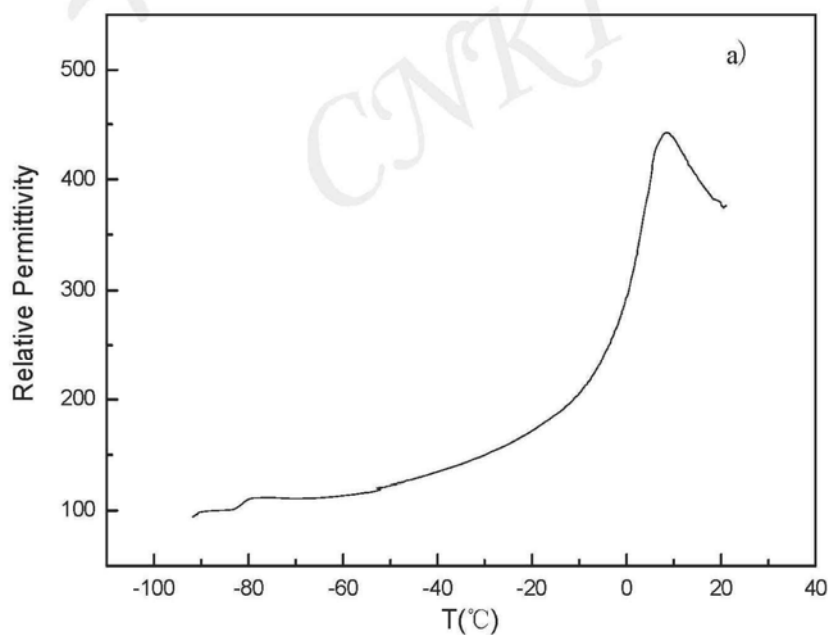
从图 2-3 可以看出 KLTN 晶体在掺杂 Fe, Cu 等过渡元素后, 吸收有所加强, 这些吸收为掺杂元素的吸收, 为光折变提供了更多的施主和受主中心。

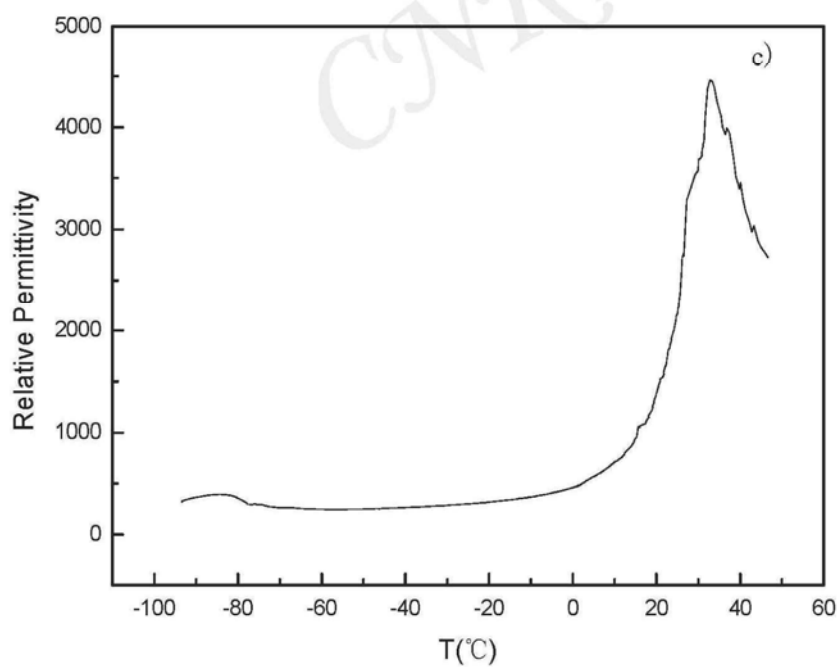
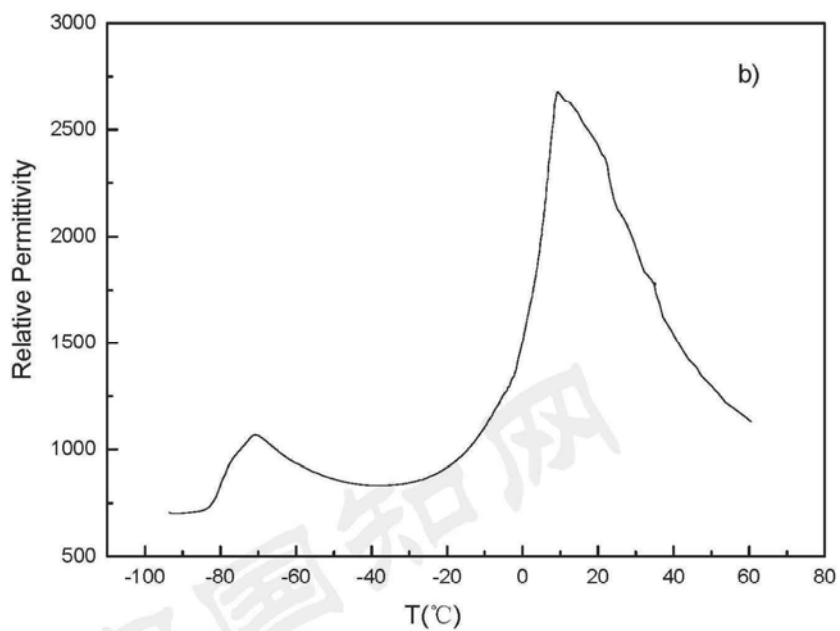
400-600nm 左右的激发波长将产生较强的光吸收,有利于实验中的光激发,得到光生载流子。在实验过程中,要调节激发光波长以适应各个样品。结合实验室现有条件,我们选用 Nd:YAG 泵浦 532nm 的脉冲激光器作为激励光源。

2.4 样品介温特性测试

介电温谱的测试可以给出样品的居里温度以及样品的电容等重要信息。确定居里温度的目的在于,在实验时控制温度,保证样品在测试时处于居里温度附近。对于 KLTN 系样品的各类光折变性能都具有一个共同的特点,即在居里温度附近会表现出很强的性能,此范围的载流子迁移性质也最具有研究价值。

本课题中的介电温谱测试采用电桥电容法,测试中所用到的仪器有:LCR 测量仪、温控箱和计算机,其中温控箱保证样品在所需的温区内进行测量,LCR 测量仪实时测量样品的电容,计算机用于同时采集样品的电容数值和相应温度并储存原始数据。测试在未极化的条件下控制温度进行,分别得到了几个样品的介电温谱的曲线,如图 2-4 所示。





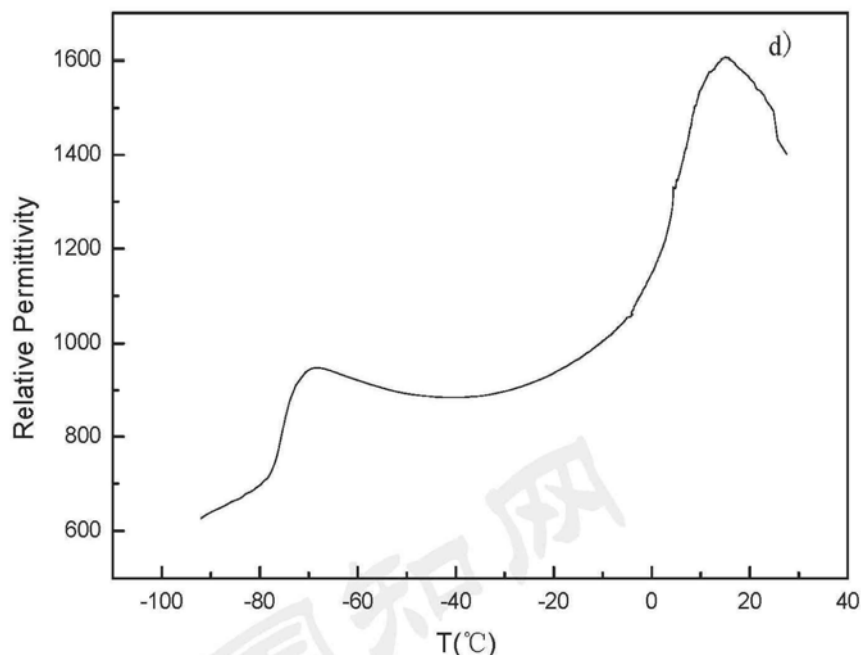


图 2-4 KLTN 晶体样品的介温谱 a) 纯 KLTN 晶体 b) Fe0.03wt%:KLTN 晶体 c)

Fe0.15wt%:KLTN 晶体 d) Cu0.25mol%:KLTN 晶体

 Fig.2-4 ϵ_r - T curve of KLTN crystal a) pure KLTN crystal b) Fe0.03wt%:KLTN crystal c)

Fe0.15wt%:KLTN crystal d) Cu0.25mol%:KLTN crystal

由图 2-4 所示的介电温谱的实验结果，我们就可以得到待测的几种 KLTN 晶体样品的居里温度以及它们各自的电容等基本信息，这些基本信息对我们的实验设置而言是重要的参数，结果列于表 2-2 中：

表 2-2 晶体样品的居里温度及其电容

Table 2-2 cure temperature and capacity of crystal sample

编号	样品	居里温度 (°C)	电容(nF)
1#	纯 KLTN	9	0.23
2#	Fe0.03wt%掺杂 KLTN	10	1.455
3#	Fe0.15wt%掺杂 KLTN	32	1.225
4#	Cu0.25mol%掺杂 KLTN	15	1.916

由表 2-2 中的信息可知，在实验中我们应该采用一些方法保证样品的实验环境温度与其居里温度相符，使其具有较好的光折变性能，这样比较容易观察到信号，对于实际应用而言也最具价值。其中需要处于低温环境部分实验主要