

光折变 LiNbO_3 晶体中的有效载流子密度 *

张洪喜 强亮生 张景文 徐崇泉 商学彬

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150006)

提要 基于双光束耦合的原理及实验结果, 计算了纯 LiNbO_3 和 $\text{Fe} : \text{LiNbO}_3$ 晶体中的有效载流子密度, 对结果进行了讨论, 指出光折变 LiNbO_3 中氧空位色心也是载流子施主之一, 且被激发的 Fe^{2+} 仅占晶体中 Fe^{2+} 浓度的一小部分。

关键词 LiNbO_3 晶体, 二波耦合, 有效载流子密度

1 引 言

光折变 LiNbO_3 因具有高的灵敏度, 高的衍射效率及多波耦合增益而得到广泛的研究与应用, 并实现了多幅全息存储、光放大及实时关联记忆^[1~3]。根据 Linde 光折变模型^[4], 当光照射晶体时, 从施主中激发光激载流子(对 LiNbO_3 为光激电子)。这些光激载流子不断被俘获, 被重新激发, 而在光照区形成周期性分布的空间电荷场, 该空间电荷场通过电光效应调制晶体折射率, 从而产生光折变。因而, 光激载流子的密度及其传输特性影响到光折变灵敏度、强度及相应特性。文献[5]对 $\text{Fe} : \text{LiNbO}_3$ 中载流子的传输过程进行了研究, 得到了影响其光折变灵敏度和相应特性的参数; 而文献[6~8]在对其光折变行为进行理论分析时将晶体中 Fe^{2+} 浓度引用为决定空间电荷场强度的载流子密度则是不合适的。本文根据双光束耦合的原理及实验, 报道了 LiNbO_3 晶体中有效载流子密度的计算结果, 并对其进行了讨论。

2 原理与实验

当两束相干光在光折变介质中相交时, 由于折射率光栅的形成及其衍射作用, 使得弱光束被放大。在无外加电场时, 其指数增益可表示为^[9]

$$\Gamma = \frac{2\pi r_{\text{eff}}}{n\lambda \cos\theta} \cdot \frac{K_B T}{e} \cdot \frac{K}{1 + (K/K_0)^2} \quad (1)$$

其中

$$K_0 = e(N_{\text{eff}}/K_B T \epsilon \epsilon_0)^{1/2} \quad K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

式中 n 为晶体折射率, r_{eff} 为有效电光系数, λ 为激光波长, θ 为晶体中两光束夹角的一半, $K_B T$ 为

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1993 年 11 月 25 日; 收到修改稿日期: 1994 年 3 月 14 日

Boltzman 常数与绝对温度乘积, ϵ_0 和 ϵ 分别为真空和相对介电常数, N_{eff} 为有效载流子密度, 它决定了空间电荷场的强弱, 因而也决定了光折变效应的强弱。

由(1)式不难证明, 当 $K = K_0$ 时 Γ 达最大。因此, 由 $\Gamma - 2\theta$ 实验曲线及 K 和 K_0 的表达式可以求得 N_{eff} 。

实验所用样品为纯 LiNbO_3 和 $\text{Fe} : \text{LiNbO}_3$ 。 $\text{Fe} : \text{LiNbO}_3$ 中 Fe_2O_3 掺入量为 0.05 mol%, XPS 法测得晶体中 Fe 含量为 0.01at. %, 相当于 $3.8 \times 10^{24} / \text{m}^3$ 。晶体尺寸均为 $10 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (XYZ), 并于 Li_2CO_3 粉中 550°C 还原处理。纯 LiNbO_3 处理 24 h, $\text{Fe} : \text{LiNbO}_3$ 处理 24 h 和 36 h。其中部分 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 。

双光束耦合实验光路见图 1 所示。 Ar^+ 488 nm 激光为光源, 信号光 I_{SO} 和参考光 I_{RO} 均以 e 光入射, 耦合后两光束强度为 I_S 和 I_R , 则二波耦合指数增益可由下式计算

$$\Gamma = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_S I_R}{I_{SO} I_{RO}} \right) \quad (2)$$

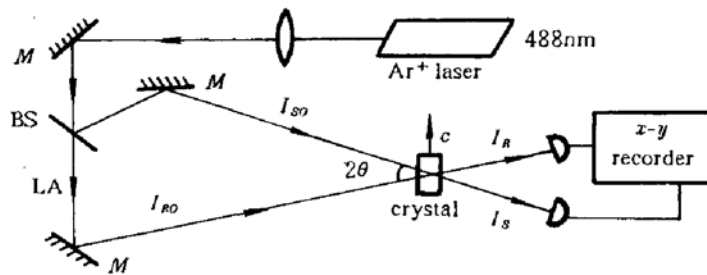


Fig. 1 Experimental arrangement for two-beam coupling

式中 d 为晶体厚度 (0.18 cm)。由 K 及 K_0 表达式可知, Γ 达最大时, N_{eff} 与光强无关。图 2 给出了 $I_{SO} = 0.03 \text{ mW}$, $I_{RO} = 6.5 \text{ mW}$, 光束比 $\beta = 217$ 时, Γ 与光束间夹角 2θ 的实验关系。

由 Γ_{max} 对应的 2θ 及 K , K_0 表达式求得晶体中的 N_{eff} , 结果分别为

纯 LiNbO_3	$N_{\text{eff}} = 8.5 \times 10^{19} / \text{m}^3$
$\text{Fe} : \text{LiNbO}_3$	$N_{\text{eff}} = 4.1 \times 10^{20} / \text{m}^3$ (24h 处理)
$\text{Fe} : \text{LiNbO}_3$	$N_{\text{eff}} = 6.2 \times 10^{20} / \text{m}^3$ (36 h 处理)

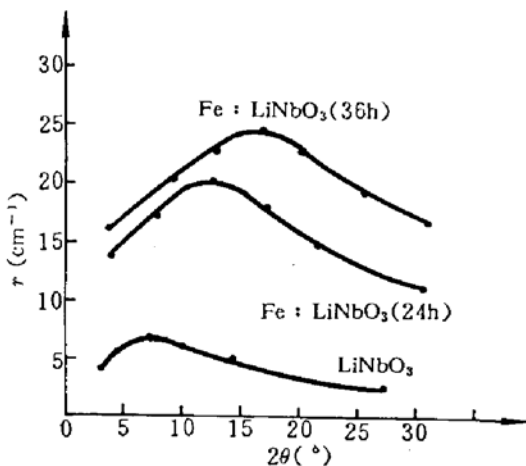


Fig. 2 Experimental curves of Γ vs 2θ

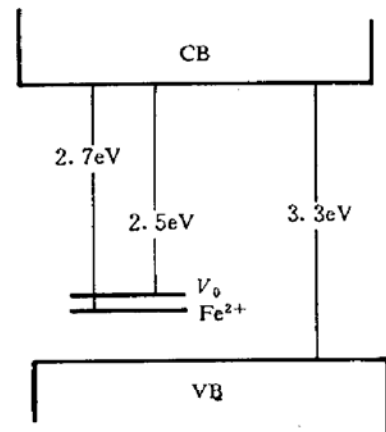
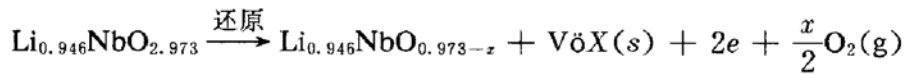


Fig. 3 Diagram of energy levels of LiNbO_3

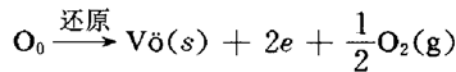
3 讨 论

由计算结果不难看出, Fe : LiNbO₃ 中 N_{eff} 与晶体中 Fe 浓度相差约 4 个量级, 原因是 Fe²⁺ 作为施主, 其能级位于带隙中靠近价带的位置, 电子处于深能级中, 如图 3。其激发能为 2.7 eV, 高于所用激光波长的能量, Fe²⁺ 被激发的几率较低。因而, 把掺杂浓度作为载流子密度而不考虑激发效率是不恰当的。

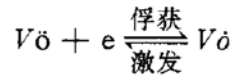
对于纯 LiNbO₃, $N_{\text{eff}} = 8.5 \times 10^{19} / \text{m}^3$ 。我们认为其载流子除来源于微量铁杂质外, 还来源于光激发氧空位色心。LiNbO₃ 为非化学计量比化合物, 在较高温度时容易产生大量氧空位缺陷^[10], 这一过程可表示为^[11,12]



或简单表示为



式中 O₀ 为晶格位上氧, V $\ddot{\text{O}}$ 为带两个正电荷的氧空位。该氧空位可以俘获一个电子而成的 F 心



使晶体呈棕色, 光谱上表现为位于 500 nm 处的吸收^[13]。相反, 当晶体被激发时, V $\dot{\text{O}}$ 可以释放出电子, 即光激载流子。

作者在文献[11,12]中对氧空位缺陷热力学进行了研究, 计算了氧空位生成焓, 指出变价离子掺杂 LiNbO₃ 中氧空位生成焓降低, 即氧空位更易形成。因而, 在 Fe : LiNbO₃ 中, V $\dot{\text{O}}$ 与 Fe²⁺ 共存, 光照时都将释放出电子。这说明 V $\dot{\text{O}}$ 也是载流子施主之一。

参 考 文 献

- 1 F. H. Mok, M. C. Tackitt, H. M. Stoll. Storage of 500 high resolution holograms in a LiNbO₃ crystal. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(3) : 605
- 2 康 辉, 杨昌喜, 母国光 等. 利用掺杂铌酸锂作相位共轭镜的全光学联想记忆系统. *中国激光*, 1991, **18**(3) : 225
- 3 Hongxi Zhang, Chongquan Xu, Xuebin Shang *et al.*. Real-time holographic associate memory using doped lithium niobate crystals. in : *Holography, Correlation Optics, and Recording Materials*, Oleg V. Angelsky, Editor. *Proc. SPIE*, 1993, **2108** : 37
- 4 M. E. Linde, A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977. 123
- 5 R. Grousson, M. Henry, S. Mallick *et al.*. Measurement of bulk photovoltaic and photorefractive characteristics of iron doped LiNbO₃. *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**(6) : 1993
- 6 M. P. Bienvenu, D. Woodbury, T. A. Rabso. Hologram decay in LiNbO₃ : Fe with a time varying conductivity. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(8) : 4245
- 7 许克彬, 徐海英, 洪 晶 等. 光折变 Fe : LiNbO₃ 中的光致散射效应. *中国激光*, 1989, **16**(9) : 532
- 8 刘劲松, 石顺祥, 李铭华 等. Ce : LiNbO₃ 晶体双光束耦合的温度特性. *科学通报*, 1991, **36**(20) : 1536
- 9 P. Gunter. *Holography, coherent light amplification and optical phase conjugation with photorefractive materials*. *Phys. Rep.*, 1982, **93**(4) : 195
- 10 J. L. Ketchum, K. L. Sweeney, L. E. Halliburton. Vacuum annealing effects in lithium niobate. *Phys. Lett.*, 1983, **94A**(9) : 450

- 11 张洪喜, 强亮生, 徐崇泉 等. 铌酸锂晶体中氧空位缺陷热力学. *硅酸盐学报*, 1992, 20(6): 519
- 12 Liangsheng Qiang, Hongxi Zhang, Chongquan Xu. Thermodynamic analysis and formation enthalpy calculation of oxygen vacancy defect in doped lithium niobate crystals. *Acta Physica Sinica*, 1993, 2(7): 523
- 13 K. L. Sweeney, L. E. Halliburton. Oxygen vacancies in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, 43(4): 336

Effective Carrier Density in Photorefractive LiNbO₃ Crystals

Zhang Hongxi Qiang Liangsheng Zhang Jingwen Xu Chongquan Shang Xuebin

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

Abstract Based on the principles and experimental results of two-beam coupling, the effective carrier density in pure LiNbO₃ and Fe : LiNbO₃ crystals has been calculated. The result is discussed and it is proposed that oxygen vacancy color center is one of the donors in photorefractive LiNbO₃ crystals and the stimulated Fe²⁺ is a very small part of the Fe²⁺ in the crystal.

Key words LiNbO₃ crystal, two-beam coupling, effective carrier density