

# Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体四波混频效应的研究\*

孙尚文 李铭华 庞振民 徐玉恒

(哈尔滨工业大学航天电子与光电工程系, 哈尔滨 150001)

葛云程

(哈尔滨师范大学物理系, 哈尔滨 150080)

**摘 要** 报道了一种新掺杂铌酸锂晶体 Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub>, 它具有优良的光折变四波混频性能, 位相共轭反射率可达 100%。且与 Fe : LiNbO<sub>3</sub> 相比, 抗光散射能力强, 响应速度快。本文通过对高掺 ZnO 后晶体的抗光损伤能力和光电导值的测试分析, 讨论了 Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体抗光散射和响应速度提高的机理。

**关键词** Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub>, 四波混频, 抗光散射, 响应速度。

## 1 引 言

纯的铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)晶体的抗光损伤和光折变性能都不理想, 因此人们采用在晶体中掺入杂质阳离子的方法以改进其性能。为增强晶体的光折变性能, 选择的掺杂元素包括 Fe、Mn、Cu、Ce 等<sup>[1,2]</sup>, 其中 Fe : LiNbO<sub>3</sub> 是最早进行掺杂改性, 同时也是作为全息记录介质应用最为广泛的一种光折变晶体, 但 Fe : LiNbO<sub>3</sub> 也存在着光散射效应强, 图象处理质量较差, 响应速度慢等缺点。另一方面, 1980 年仲跻国等人<sup>[3]</sup>和 1990 年 Volk 等人<sup>[4]</sup>分别发现高掺 MgO (75 mol%) 或 ZnO (76 mol%), 可使 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的抗光损伤能力提高两个数量级, 为铌酸锂晶体在光波导, 倍频等领域中的应用开辟了广阔前景。为了深入研究掺入不同杂质对 LiNbO<sub>3</sub> 光折变效应的影响, 裴永茂等人<sup>[5]</sup>研制了 Mg : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体, 对高掺 MgO 后 Fe 在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中的光折变作用进行了较深入的研究。本文报道 Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体的四波混频性能, 并对高掺 ZnO 后, Fe : LiNbO<sub>3</sub> 在抗光散射和光折变响应速度方面的提高, 进行了理论分析。

本文研制的 Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体采用恰克拉斯基(Czochralski)方法生长, Li/Nb 比按固液同成分配比, 即 Li/Nb= 0.942, ZnO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺入浓度分别为 6.0 和 0.05 mol%。晶体外观为红色, 加工的样品尺寸 12×2×12 (mm<sup>3</sup>), Y 面通光, 通光长度为 2 mm。

## 2 吸收光谱

\* 黑龙江省自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996 年 2 月 1 日; 收到修改稿日期: 1996 年 4 月 15 日

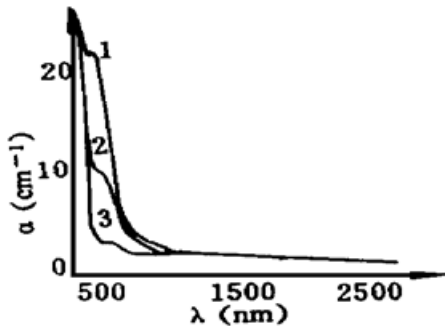


Fig. 1 Absorption spectra of Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> crystals.

- # 1 reduced in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> powder,
- # 2 reduced in Ar atmosphere at 1000°C,
- # 3 annealed in air at 1000°C

图 1 给出了三种 Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收光谱, 1、2、3 样品分别经 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末还原处理、高温氩气氛中还原处理和高温(1000°C)空气中退火处理。在红光和红外波段, 这三种样品均无吸收, 而位于 480 nm 处的吸收峰却依次降低了。根据文献[6], 该吸收峰是由 Fe<sup>2+</sup> 和氧空位色心(V<sub>0</sub>)引起的, 而 Fe<sup>2+</sup> 和 V<sub>0</sub> 的浓度随晶体被还原的程度增大而增大, 随晶体被氧化而减少。在 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末中, LiNbO<sub>3</sub> 晶体被还原的程度大于高温氩气氛中的还原<sup>[7]</sup>, 而在空气中 1000°C 退火时晶体发生了较轻的氧化作用。正是不同的热处理条件, 导致了三种样品不同的吸收情况(见图 1)。

由于 Fe<sup>2+</sup> 在光激发下可电离出一个电子进入导带, 参与晶体内空间电荷的建立和光折变效应, 因此, 较高浓度的 Fe<sup>2+</sup> 对于增强晶体的光折变灵敏度是有利的。以下工作都是在# 1 样品上进行的。

### 3 光折变性能

#### 3.1 四波混频位相共轲反射及其响应时间

四波混频是获得光学位相共轲的一种简便方法, 四波混频光路图如图 2 所示。I<sub>1</sub> 和 I<sub>2</sub> 是反向共线传播的两束泵浦光, I<sub>3</sub> 是入射的信号光, I<sub>4</sub> 是 I<sub>3</sub> 的位相共轲光, 此时的 Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体就构成了一个位相共轲反射镜。位相共轲反射率 R 定义为位相共轲光与信号光光强之比。

$$R = I_4/I_3$$

实验中以氩离子激光器作光源, 输出波长 488 nm, 偏振方向在入射平面内, 泵浦光与信号光之间的夹角  $2\theta = 12.5^\circ$ , 泵浦光强  $I_1 = 586 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_2 = 569 \text{ mW/cm}^2$ , 通过一光强衰减器可改变信号光 I<sub>3</sub> 的大小, 即调节泵浦-信号比  $\beta = I_1/I_3$ 。测得的位相共轲反射率 R 随  $\beta$  值的变化关系如图 3 所示。

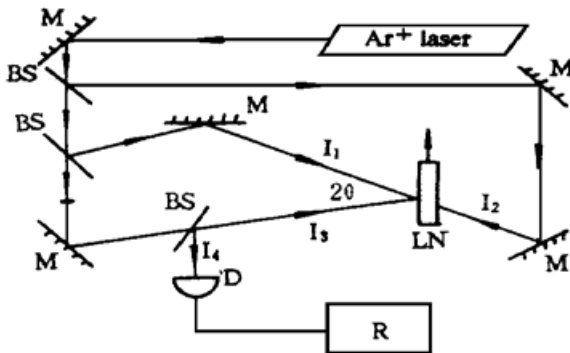


Fig. 2 Light-path diagram of four-wave mixing. recorder

M: reflector; BS: beam splitter; D: detector; R:

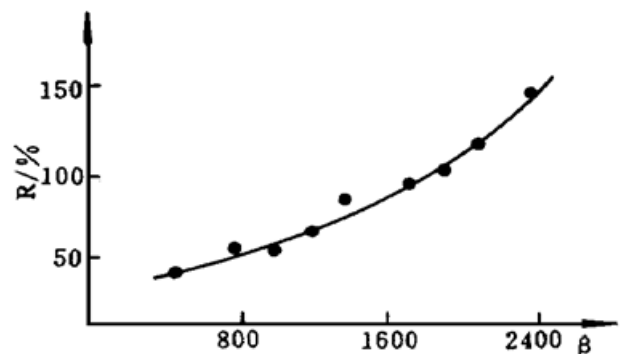


Fig. 3 Experiment curve of R ~ β

若定义从入射光开始照射, 到位相共轲光强达到稳定饱和值的  $(1 - e^{-1})$  所需的时间为晶体的位相共轲响应时间  $\tau$ 。在同样的实验条件下, 测得 Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 的  $\tau$  值为 49 sec。而 Fe : LiNbO<sub>3</sub> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺入量 0.05 mol%, 经 Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末还原) 的  $\tau$  值为 7500 sec Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体的响应速度比 Fe : LiNbO<sub>3</sub> 提高了近一个数量级。

### 3.2 晶体的抗光致散射能力

晶体内产生光散射将严重损害晶体输出的位相共轭光波的质量,使所携带的信息产生噪声造成失真。作者在上述四波混频实验中发现,Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>晶体的输出位相共轭光斑的质量,远远优于Fe:LiNbO<sub>3</sub>,表明Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>晶体光散射效应较弱。在同样强度的激光入射时,Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>晶体的抗光散射能力强于Fe:LiNbO<sub>3</sub>。

实验采用直接观测晶体透射光斑变形的办法,测量了Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>和Fe:LiNbO<sub>3</sub>晶体的抗光散射能力。由Ar<sup>+</sup>激光器发出的一束波长为488 nm的激光,经光阑和凸透镜后聚焦于晶体上。当激光的功率密度较小时,晶体无光散射,透射光斑为圆形;当激光功率密度增大到某一数值时,晶体内的光散射效应,使透过晶体的光斑发生畸变。本文把晶体的透射光斑开始发生畸变时的功率密度定义为晶体的抗光散射能力。测试结果Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>在 $2 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ 激光功率密度下发生光散射,而Fe:LiNbO<sub>3</sub>仅在 $3 \times 10 \text{ W/cm}^2$ 下即发生光散射,说明Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>晶体的抗光散能力比Fe:LiNbO<sub>3</sub>提高约两个数量级。

## 4 讨 论

### 4.1 位相共轭响应速度的提高

本文采用全息法测算了Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>和Fe:LiNbO<sub>3</sub>晶体的光电导,实验方法和数据处理均同文献[8]。测算结果Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>和Fe:LiNbO<sub>3</sub>的光电导分别为 $2.1 \times 10^{-14}$ 和 $5.9 \times 10^{-15} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,掺ZnO后晶体的光电导比单掺Fe:LiNbO<sub>3</sub>提高3~4倍。由于光折变响应时间 $\tau$ 与光电导 $\sigma$ 有反比关系<sup>[1]</sup>, $\tau \propto (1/\sigma)$ ,因此Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>的光折变响应速度快于Fe:LiNbO<sub>3</sub>。

### 4.2 抗光致散射能力的增强

Mg:Fe:LiNbO<sub>3</sub>晶体的抗光损伤和抗光致散射性能,已在文献[5]和文献[9]中进行了较详尽的讨论。在掺Fe的同时掺入高浓度的MgO,Mg<sup>2+</sup>首先取代占据在Li位上的Nb原子,而Nb又将Fe挤出Nb位。由于Fe<sup>3+</sup>在Li位具有比在Nb位小得多的吸收截面,因此晶体的抗光损伤和抗光散射能力大大增强。

Zn<sup>2+</sup>具有与Mg<sup>2+</sup>相同的电价和相似的离子半径,Zn<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>在6配位时的离子半径分别为72 μm和74 μm,且两者都只有+2价这一种稳定价态,在光照或氧化、还原气氛下也不发生价态转变,不接受或给出电子。正是这种相似性,不难推测,高掺ZnO的LiNbO<sub>3</sub>晶体的抗光损伤机理与高掺MgO相似,同理,Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>也具有与Mg:Fe:LiNbO<sub>3</sub>类似的强的抗光致散射能力。

**结 论** Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>是比Fe:LiNbO<sub>3</sub>更为优良的光折变晶体材料,它不仅具有较高的四波混频位相共轭反射率,而且响应速度快,抗光散射能力强,输出的位相共轭光束质量好。因此,Zn:Fe:LiNbO<sub>3</sub>可作为全息存储或位相共轭反射镜材料,在光存储、激光和光信息处理领域获得广泛应用。

## 参 考 文 献

- [1] S. I. Stepanov, M. P. Petron, Photorefractive materials and their applications. *Topics in Applied Physics*, Ed. by P. Gunter and J. P. Huignard, Springer-Verlag, 1988, 61
- [2] 金光海,李铭华,赵业权等, Ce:LiNbO<sub>3</sub>晶体光折变效应的研究. *人工晶体学报*, 1992, 21(4)

- [3] 仲跻国, 勒健, 吴仲康, 掺镁铌酸锂晶体的光折变测定. 南开大学学报(自然科学版), 1980, (1/2) : 59 ~ 63
- [4] T. R. Volk, V. I. Pryalkin, N. M. Rubinina, Optical-damage-resistant Zn : LiNbO<sub>3</sub> crystal. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(18) : 996~ 998
- [5] 袁永茂, 温金珂, 王华馥, 高掺镁铌酸锂晶体抗光折变的微观机制. 人工晶体学报, 1991, **20**(3/4) : 230 ~ 234
- [6] 李铭华, 赵业权, 许克彬等, 氧化和还原处理对 Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体光折变效应的影响. 科学通报, 1995, **40**(21) : 1955~ 1957
- [7] W. Phillips, D. L. Staebler, Control of the Fe<sup>2+</sup> concentration in iron-doped lithium niobate. *J. Electron. Mater.*, 1974, **3**(2) : 601~ 617
- [8] 李铭华, 贾晓林, 王家昌等, 掺杂铌酸锂光折变响应速度的提高. 硅酸盐学报, 1994, **22**(6) : 592~ 594
- [9] 李铭华, 王家昌, 赵业权等, Mg : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体光折变增强效应的研究. 红外与毫米波学报, 1995, **14**(5) : 387~ 390

## Four-Wave Mixing of Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> Crystal\*

Sun Shangwen    Li Minghua    Pang Zhangmin    Xu Yuheng

(Department of Astronautic-Electronic and Opto-Electronic Engineering,  
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Ge Yuncheng

(Department of Physics, Harbin Normal University, Harbin 150080)

(Received 1 February 1996; revised 15 April 1996)

**Abstract** A new doped Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> crystal with photorefractive four-wave mixing properties is reported in this paper. The phase conjugate reflectivity can be up to 100%. Its resistance of light-induced scattering is increased and the response is improved comparing with that of Fe : LiNbO<sub>3</sub>. The mechanism of such enhancements is discussed by measuring the photoconductivity of the crystals and analyzing the optical-damage-resistant of heavy doped Zn : LiNbO<sub>3</sub>.

**Key words** Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub>, four-wave mixing, light-scattering, response speed.

\* Supported by Nature Science Foundation of Heilongjiang Province