

双掺杂 LiNbO_3 晶体中的稳态空间电荷场*

刘友文 刘立人 李建郎 周常河

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 建立了包括扩散、漂移和光伏打三种输运机制下双掺杂 LiNbO_3 晶体在用双色光进行光存储的带输运方程, 并得出了小调制度下稳态空间电荷场的分析解。对双色光的光强比、体光栅的波矢、双掺杂的浓度和晶体的氧化还原程度对空间电荷场的影响进行了数值计算和讨论。

关键词 体全息存储, 双掺杂 LiNbO_3 晶体, 稳态空间电荷场。

1 引 言

光折变晶体有许多可能的应用, 特别是用于体全息存储, 其可擦除性和高存储密度是它的主要优点^[1]。用带输运模型可以很好地解释光折变效应^[2]。用光折变材料进行体存储有一个致命的问题, 就是在读取信息的同时也部分抹除了所存储的信息。人们虽已经提出了解决这个问题的一些方法, 例如热固定、电固定和第二步记录法等, 但因它们都存在各种缺点而影响其实用性。近来, Buse^[3]等人提出了一种最为实用的方法, 即在 LiNbO_3 晶体中掺杂两种不同深度能级的离子(铁和锰), 同时用非相干的紫外光和调制的红光照射晶体来记录。这种方法可以在缺少紫外光时读取信息而不抹除所存储的信息, 从而实现全息存储的非破坏性读取。

文献[4, 5]介绍了在 BGO、BSO 和 BaTiO_3 等光折变晶体上的两中心模型理论, 但光伏打效应并不包括在它们的带输运方程中, 而对 LiNbO_3 晶体来说, 光伏打效应是电荷的主要输运机制^[6]。因此用该理论并不能描述双掺杂 LiNbO_3 中电荷输运特征, 况且双掺杂 LiNbO_3 进行体存储时是用双色光同时照射。因此, 本文的目的在于用包括扩散、漂移和光伏打这三种输运机制的两中心模型, 来讨论小调制度下双掺杂 LiNbO_3 晶体在用双色光进行存储记录时稳态空间电荷场。本文的第二部分给出了理论模型及其相应的带输运方程, 第三部分求解出小调制度下稳态空间电荷场的解析表达式, 第四部分则在空间电荷场的解析表达式的基础上数值计算和讨论双色光光强比、体光栅的波矢、双掺杂的浓度和晶体的氧化还原程度对空间电荷场的影响。

2 模型和带输运方程

用双掺杂 $\text{Fe, Mn} \cdot \text{LiNbO}_3$ 晶体进行体全息存储, 两中心输运模型的能带图如图 1 所示^[3]。由于 Mn^{2+} 离子的能级比 Fe^{2+} 离子的能级深, 只有紫外光能激发 Mn^{2+} 离子的电子进入导带

* 国家自然科学基金、中国科学院和上海应用物理中心资助项目。

收稿日期: 1999-06-21; 收到修改稿日期: 1999-08-25

(截止波长约为 $520 \text{ nm}^{[7]}$), 而紫外光和调制的红光都能从 Fe^{2+} 离子上激发电子进入导带(截止波长约为 $750 \text{ nm}^{[7]}$)。因此在两中心模型的一组库赫塔列夫(KuKhtarev)方程可写为^[8]:

$$\frac{dN_1^+}{dt} = (N_1 - N_1^+)(S_1 I_1 + \beta_1) - \gamma_1 N_1^+ N_e, \quad (1)$$

$$\frac{dN_2^+}{dt} = (N_2 - N_2^+)(S_{21} I_1 + S_{22} I_2 + \beta_2) - \gamma_2 N_2^+ N_e, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (3)$$

$$\mathbf{j} = \mu k_B T \nabla N_e + e \mu N_e \mathbf{E} + \mathbf{j}_{\text{ph}}, \quad (4)$$

$$\rho = e(N_1^+ + N_2^+ - N_a - N_e), \quad (5)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = \rho. \quad (6)$$

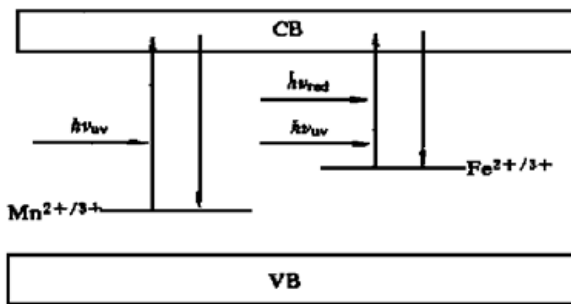


Fig. 1 Band diagram of the two center charge transport model for doubly doped $\text{LiNbO}_3 \cdot \text{Fe} \cdot \text{Mn}$

式中, N_1 、 N_2 为晶体内深能级(锰)和浅能级(铁)中心的掺杂的数密度, N_1^+ 、 N_2^+ 为电离的施主(受主)数密度(即 Mn^{3+} 和 Fe^{3+} 的数密度), N_e 为电子在导带中的数密度; S_1 为紫外光对深能级的光激发常数; S_{21} 为紫外光对浅能级的光激发常数; S_{22} 为红光对浅能级的光激发常数; γ_1 和 γ_2 为电子与受主的复合常数; β_1 和 β_2 为深能级和浅能级的热激发几率(由于铁和锰离子的能级比较深, 热激发几率远小于光激发几率, 因此在下面的讨论中将忽略热激发); e 为电子的电量; μ 为迁移率; k_B 为玻耳兹曼常数; T 为温度; ϵ 为晶体的介电常数; E 为电场; j 为电流密度; j_{ph} 为光生伏打电流密度; ρ 为电荷密度; N_a 为无光照时总的受主数密度, 它反映了晶体的氧化程度; I_1 为紫外光的光强; I_2 为调制光的光强。

(4) 式中的光生伏打电流密度可表示成^[6,9]

$$j_{\text{ph}} = \kappa_1 S_1 h\nu_1 (N_1 - N_1^+) I_1 + \kappa_{21} S_{21} h\nu_1 (N_2 - N_2^+) I_1 + \kappa_{22} S_{22} h\nu_2 (N_2 - N_2^+) I_2, \quad (7)$$

κ_1 、 κ_{21} 和 κ_{22} 为光生伏打格拉斯(Glass)常数, 它们分别对应于深杂质中心和紫外光、浅杂质中心和紫外光, 浅杂质中心和红光; $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 为紫外光和红光光子的能量。由于在实际存储记录时 $I_2 \gg I_1$, 浅杂质中心浓度高于深杂质中心浓度, 掺铁离子的光伏打系数远大于掺锰离子的光伏打系数^[10], 因而在(7)式中只需考虑最后一项对光伏打电流的贡献。

3 小调制度下的稳态解

假设紫外光是均匀的, 红光是正弦调制的, 它们可表示成

$$I_1 = I_{10}, \quad (8)$$

$$I_2 = I_{20} + \frac{m}{2} I_{20} [\exp(ikz) + C], \quad (9)$$

其中 I_{20} 为红光的平均光强, m 为红光的调制度, k 为光栅波矢, z 为坐标。由于光强只在 z 方向变化, 方程就演化为一维问题。在记录过程中, 紫外光和调制的红光把电子从 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 激发至导带, 光伏打效应将产生非均匀的空间电流, 导带电子不断与 Mn^{3+} 和 Fe^{3+} 受主复合, 同时调制了铁离子和锰离子光栅, 使调制光的信息同时储存在铁离子和锰离子光栅之中, 因而锰

离子光栅与调制光也具有相同的波矢。如果调制度足够小, 则所有与光强相关的物理量都可表示为直流分量与基频分量(对应下标 0 和 1)之和,

$$N_1^+ = N_{10}^+ + \frac{1}{2}[N_{11}^+ \exp(ikz) + C], \quad (10)$$

$$N_2^+ = N_{20}^+ + \frac{1}{2}[N_{21}^+ \exp(ikz) + C], \quad (11)$$

$$N_{e0} = N_{e0} + \frac{1}{2}[N_{e1}^+ \exp(ikz) + C], \quad (12)$$

$$E = E_0 + \frac{1}{2}[E_1^+ \exp(ikz) + C]. \quad (13)$$

连续光照射下, 自由电子的浓度相对于电离的受主的浓度很低, 因此可以忽略泊松方程中导带电子对电场的贡献。把(4)式、(5)式和(7)~(13)式代入(1)~(3)式和(6)式, 展开得到 0 级和 1 级方程, 并考虑到稳态情况, 即可求解出稳态时晶体内电荷的分布。

稳态时电离的施主和导带电子的平均数密度为

$$N_{10}^+ = \frac{1}{2(A-1)} \{ (N_a - N_2)A - (N_1 + N_a) + \sqrt{[(N_2 - N_a)A + (N_1 - N_a)]^2 + 4N_a(N_1 + N_2 - N_a)A} \}, \quad (14)$$

$$N_{20}^+ = \frac{1}{2(A-1)} \{ (N_2 + N_a)A + (N_1 - N_a) - \sqrt{[(N_2 - N_a)A + (N_1 - N_a)]^2 + 4N_a(N_1 + N_2 - N_a)A} \}, \quad (15)$$

$$N_{e0}^+ = \frac{1}{2N_a} \frac{S_1 I_{10}}{\gamma_1} \{ (N_2 - N_a)A + (N_1 - N_a) + \sqrt{[(N_2 - N_a)A + (N_1 - N_a)]^2 + 4N_a(N_1 + N_2 - N_a)A} \}, \quad (16)$$

式中

$$A = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \left[\frac{S_{21}}{S_1} + \frac{S_{22} I_{20}}{S_1 I_{10}} \right]. \quad (17)$$

从泊松方程(6)式可确定稳态电场, 它是由两种离子光栅产生电场的叠加

$$E_1 = -i \frac{e}{\epsilon k} (N_{11}^+ + N_{21}^+) = -imBE_{q2}(E_D - iE_0) \times \frac{E_D - i \left[\left(1 + A \frac{N_2 N_{10}^{+2}}{N_1 N_{20}^{+2}} - AB \frac{N_{10}^{+2}}{N_1 N_{20}^{+2}} \right) P_{ph} + E_0 \right]}{(E_D + E_{q1} + E_{q2} - iE_0)(E_D - iE_0) - iB(E_D + E_{q1} - A \frac{N_{10}^{+2}}{N_1 N_{20}^{+2}} E_{q2} - iE_0) \frac{N_{20}^+}{N_2} E_{ph}}, \quad (18)$$

式中

$$B^{-1} = \left(1 + \frac{S_{21} I_{10}}{S_{22} I_{20}} \right). \quad (19)$$

E_0 为外电场, E_D 为扩散电场, E_{ph} 为光伏打电场,

$$E_D = \frac{k_B T}{e} k, \quad E_{ph} = \frac{\gamma_2 K_{22} N_{20}^+}{e\mu} h\nu_2. \quad (20)$$

锰离子和铁离子所对应的饱和电场 E_{q1} 和 E_{q2} 为:

$$E_{q1} = \frac{e}{\epsilon k} N_{10}^+ \left[1 - \frac{N_{10}^+}{N_1} \right], \quad E_{q2} = \frac{e}{\epsilon k} N_{20}^+ \left[1 - \frac{N_{20}^+}{N_2} \right]. \quad (21)$$

若 $I_{10} = 0, N_a < N_2$, 则演化为单掺杂问题。此时,

$$N_{10}^+ = 0, N_{20}^+ = N_a, N_{e0} = \frac{S_{22}I_{20}}{\gamma_2} \frac{N_2 - N_a}{N_a},$$

(19) 式演化为考虑漂移、扩散和光伏打效应三种机制下的单掺杂光折变晶体中的稳态电场。

4 讨论与数值结果

(14) 式和(15) 式中, N_{10}^+ 和 N_{20}^+ 只包含 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 浓度之和 N_a , 因此从(18) ~ (21) 式可以看出, 如果其它条件一定, 双掺杂晶体中的稳态电场则只与 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 浓度之和 N_a 有关, 而与它们的绝对大小无关。因此在讨论氧化对稳态电场的影响时只关心总的氧化程度, 而可以不关心两种杂质各自的氧化程度。图 2 数值计算了 $I_{20}/I_{10} = 30$ 三种不同的光栅波矢 [(a) $k = 2 \times 10^6 m^{-1}$, (b) $k = 8 \times 10^6 m^{-1}$, (c) $k = 1.8 \times 10^7 m^{-1}$]、在不同的掺杂浓度下 ($N_2 = 1.0 \times 10^{25} m^{-3}$ 保持不变, 只改变锰离子的浓度 N_1 , 掺杂浓度之比用 $y = N_1/N_2$ 来表示), 稳态电场与掺杂离子的氧化程度(用 $x = N_a/(N_1 + N_2)$ 表示杂质离子的氧化程度) 之间的关系。在数值计算中的一些参数如下: $S_1 = 3 \times 10^{-5} m^2 \cdot W^{-1} \cdot s^{-1}$, $S_{21} = 1 \times 10^{-5} m^2 \cdot W^{-1} \cdot s^{-1}$, $S_{22} = 3 \times 10^{-6} m^2 \cdot W^{-1} \cdot s^{-1[11,12]}$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 1 \times 10^{-15} m^3 \cdot s^{-1}$, $\mu = 1.1 \times 10^{-6} m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, $\epsilon = 2.568 \times 10^{-10} A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1[13]}$, $\kappa_{22} = 1.4 \times 10^{-11} A \cdot m \cdot W^{-1[10]}$, $m = 0.5, T = 300 K, E_0 = 0$ 。这些参数中, 一部分直接引用文献中的数据, 一部分从文献中的其它数据和图表导出。对于任一双掺杂晶体, 随着 x 的增加, 内电场从零(对应于完全还原) 迅速增加, 增加到最大值后又逐渐减小, 在 x 接近于 1 时(对应于完全氧化), 稳态内电场迅速减小到零。在光栅波矢较大时[如图 2(b)、图 2(c) 所示], 掺杂的锰离子浓度越高, 稳态电场越小; 在光栅波矢较小时[如图 2(a) 所示], 情况较为复杂, 在不同的氧化范围内, 掺杂的浓度与稳态电场呈现的关系相反。

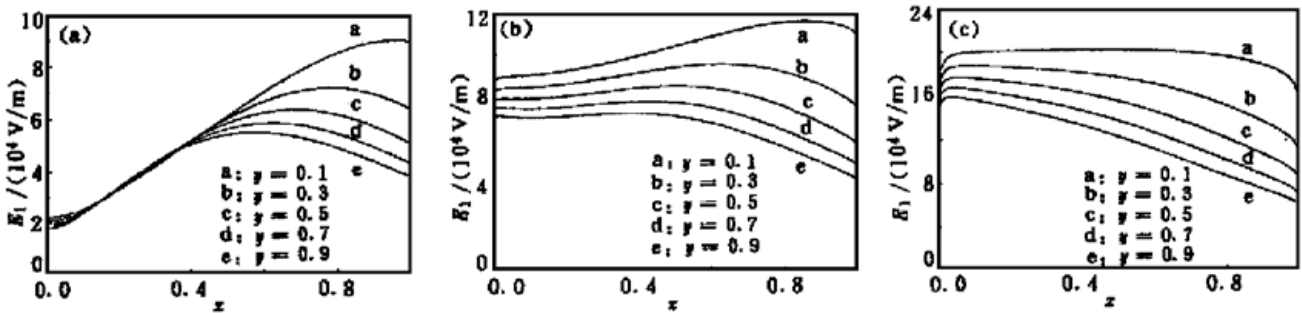


Fig. 2 Steady-state space-charge field E_1 as a function of the oxidation-reduction state x for various wave vector (a) $k = 2 \times 10^6 m^{-1}$, (b) $k = 8 \times 10^6 m^{-1}$, (c) $k = 1.8 \times 10^7 m^{-1}$. $N_a = 1.0 \times 10^{25} m^{-3}$, $I_{20}/I_{10} = 30, y = N_1/N_2$.

(17) 式和(19) 式表明, 参数 A, B 进而 N_{10}^+, N_{20}^+ 与双色光强之比 I_{20}/I_{10} 有关, 与双色光的光强的绝对大小无关。因此从(23) 式可看出, 双掺杂深能级晶体中的稳态电荷场只与双色光的光强的比值有关, 而与双色光的光强的绝对大小无关。图 3 计算了光栅波矢 $k = 10^7 m^{-1}$ 、 $N_2 = 1.0 \times 10^{25} m^{-3}$ 时, 三种掺杂浓度[(a) $N_1 = 1.5 \times 10^{24} m^{-3}$, (b) $N_1 = 4.0 \times 10^{24} m^{-3}$, (c) $N_1 = 8.0 \times 10^{24} m^{-3}$]、在不同氧化程度下, 稳态电场与双色光光强比值 I_{20}/I_{10} 之间的关系。从图 3 可以看出, 大致当 $N_a > N_2$ (或者对三种掺杂浓度 $x > 0.87, x > 0.71$, 和 $x > 0.56$) 时, 稳态电场开始随光强比的增强而增加至一最大值后, 又随光强比的增加而逐渐变弱。这是由于红光太弱时, 均匀紫外光抹除了存储的信息, 内电场很小; 而当红光太强时, 它对 Fe^{2+} 离

子具有漂白作用, 由于 $N_a > N_2$, 包含电子的施主铁离子浓度很低, 因而电场会逐渐减弱。当 $N_a < N_2$ 时, 稳态电场随光强比的增加而增强, 这是因为在红光光强很强时, 深能级的锰离子基本被电子填满, 其行为类似于单掺杂中晶体内电场的行为。

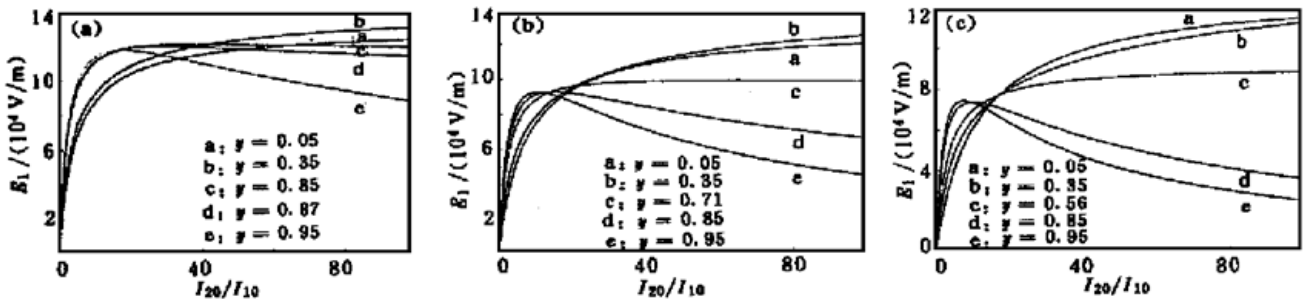


Fig. 3 Steady-state space-charge field E_1 as a function of the ratio of the intensities of red and ultraviolet light for various doped concentration (a) $N_1 = 1.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, (b) $N_1 = 4.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, (c) $N_1 = 8.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. $N_2 = 1.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $k = 10^7 \text{ m}^{-1}$

图 4 数值计算了 $I_{20}/I_{10} = 30, N_2 = 1.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 时, 三种不同掺杂浓度 [(a) $N_1 = 1.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, (b) $N_1 = 4.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, (c) $N_1 = 8.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$] 在不同氧化程度下, 稳态电场与光栅波矢 k 之间的关系。从图 4 可以看到稳态电场 E_1 随 k 的增加而增加。在锰掺杂浓度较低, 如图 4(a)、图 4(b) 所示, 当光栅波矢较小时, 氧化程度越高, 稳态电场越强; 而当光栅波矢较大时, 氧化程度越高, 稳态电场越弱。若锰掺杂浓度较高 [如图 4(c) 所示], 当光栅波矢较大时, 随氧化程度越高, 稳态电场先增强然后逐渐减弱。

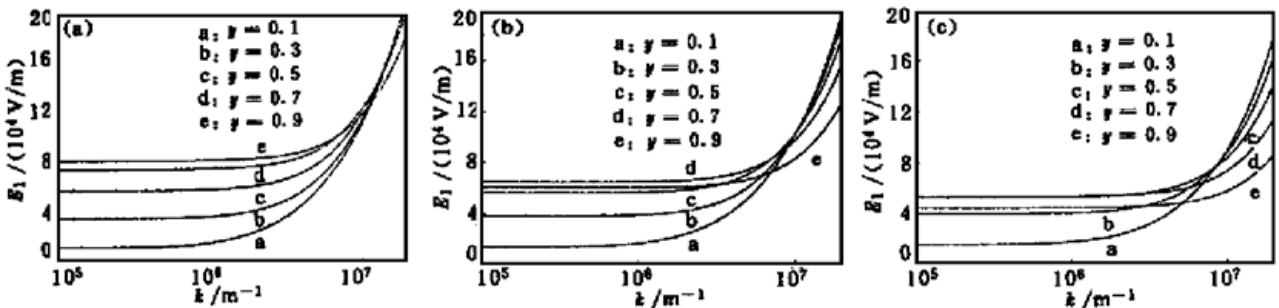


Fig. 4 Steady-state space-charge field E_1 as a function of the wave vector k for various doped concentration (a) $N_1 = 1.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, (b) $N_1 = 4.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, (c) $N_1 = 8.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. $N_2 = 1.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $I_{20}/I_{10} = 30$.

综合数值计算的结果, 要获得较强的稳态内电场, 一般要求晶体掺深能级的离子浓度较低, 并且离子的氧化程度较高, 在记录时, 光栅的波矢较大。

结 论 建立并分析求解了包括扩散、漂移和光伏打三种运输机制下双掺杂 LiNbO₃ 晶体在用双色光进行光存储的带运输方程, 得出了在连续光照射、小调制度条件下稳态空间电荷场的分析解。从分析解可以看出, 稳态电场只与晶体中杂质的总的氧化程度有关, 即与 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 的浓度之和 N_a 有关, 而与它们之间的如何分配无关; 稳态电场只与双色光的光强的比值有关, 而与双色光的光强的绝对大小无关。分析解在 $I_{10} = 0, N_a < N_2$ 的条件下, 退化为单掺杂情形下小调制度的解析解。由于空间电场与各物理量之间的关系比较复杂, 我们数值计算了双色光的光强比、体光栅的波矢、双掺杂的浓度以及晶体的氧化还原程度对空间电荷场的影响。从数值计算的结果可以看出, 要获得较大的稳态内电场, 一般要求晶体掺深能级的离子浓度较

低,并且离子的氧化程度较高,在记录时,光栅的波矢较大。

参 考 文 献

- [1] Burke W J, Staebler D L, Phillips W *et al.*. Volume phase holographic storage in ferroelectric crystals. *Opt. Engng.*, 1978, **17**(4): 308~ 316
- [2] Kukhtarev N V, Markov V B, Odulov S G *et al.*. Holographic storage in electro-optic crystals I: steady state. *Ferroelectrics*, 1979, **22**(3~ 4): 949~ 960
- [3] Buse K, Adibi A, Psaltis D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature*, 1998, **393**(7): 665~ 668
- [4] Valley G C. Erase rates in photorefractive materials with two photorefractive species. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(20): 3160~ 3164
- [5] Tayebati P. Effect of shallow traps on the dark storage of photorefractive grating in Bi₁₂SiO₂₀. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(8): 4082~ 4094
- [6] Glass A M, Von der Linde D, Negran T J. High-voltage photovoltaic effect and photorefractive progress in LiNbO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **25**(4): 233~ 235
- [7] Dischler B, Herrington J R, Rauber A *et al.*. Correlation of the photorefractive sensitivity in doped LiNbO₃ chemically induced changes in the optical absorption spectra. *Solid State Commun.*, 1974, **14**(11): 1233~ 1236
- [8] Buse K. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystal I: Models and experimental methods. *Appl. Phys. (B)*, 1997, **64**(3): 273~ 291
- [9] Cudnev R S, Pierce R M, Bacher G D *et al.*. Intensity dependence of the photogalvanic effect in barium titanate. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1992, **9**(9): 1704~ 1713
- [10] Kratzig E, Kurz H. Photorefractive and photovoltaic effects in doped LiNbO₃. *Optica Acta*, 1977, **24**(4): 475~ 482
- [11] Kurz H, Kratzig E, Keune W *et al.*. Photorefractive centers in LiNbO₃ studied by optical-, Mossbauer- and EPR-methods. *Appl. Phys.*, 1977, **12**(4): 355~ 368
- [12] Kurz H. Wavelength dependence of the photorefractive process in doped LiNbO₃. *Ferroelectrics*, 1974, **8**(1~ 2): 437~ 439
- [13] Liu B, Liu L, Xu L. Characteristics of recording and thermal fixing in lithium niobate. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(11): 2170~ 2176

Steady-State Space-Charge Field in Doubly Doped LiNbO₃ Crystals

Liu Youwen Liu Liren Li Jianlang Zhou Changhe

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 21 June 1999; revised 25 August 1999)

Abstract By taking into account of diffusion, drift and the photovoltaic effect, the band transport equations are set up when the volume holography is recorded in doubly doped LiNbO₃ crystals by using two-color lights, and obtain the analytical solution of the steady-state space-charge field. The effects of the ratio of intensities of two-color lights, the grating wave vector, the doubly doped concentrations and the oxidation-reduction state on the steady-state space-charge field are calculated and discussed.

Key words volume holographic storage, doubly doped LiNbO₃ crystals, steady-state space-charge field.