

文章编号: 0253-2239(2001)02-228-04

光折变晶体 Cu: KNSBN 中的浅能级中心*

胡居广¹⁾ 许心光²⁾ 牟晓东²⁾ 张树君²⁾ 陈焕矗²⁾ 邵宗书²⁾

1), 深圳大学师范学院物理教育系, 深圳 518060

2), 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100

摘要: 从光栅擦除特性、光致吸收和热激发能三方面的实验和理论分析, 证明了掺铜 KNSBN 晶体中除了掺入的铜离子作为深能级中心外, 还存在浅能级中心, 并认为它是晶体生长过程形成的氧空位。实验发现温度在 360 K 附近有最大的光折变二波耦合(TWM)增益系数, 利用双中心双光栅模型对此作了解释, 阐明了此浅能级中心在光折变效应中的作用。

关键词: 掺铜 KNSBN 晶体; 浅能级中心; 光折变效应

中图分类号: TN204 文献标识码: A

1 引 言

光折变效应是一种发生在电光、光电导材料中的非线性光学效应。它是一种对材料的结构缺陷敏感的效应。人们通过掺杂或改变原料的配比来改变材料的能级结构, 并建立单能级中心或多能级中心的带输运模型来解释观测到的实验现象^[1]。现在, 人们普遍认为, 光折变中心是光折变效应强弱、快慢的决定性因素。

钾铌酸锶钡(KNSBN)晶体是一种优良的钨青铜型光折变材料。它具有生长、加工、掺杂容易以及性能稳定等优点, 尤其是其非充满特性, 使其易于进行多种过渡金属的掺杂^[2], 从而提高其光折变效应。本文工作所用的样品为掺铜 KNSBN 晶体。

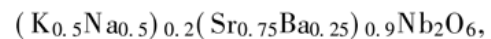
作者在实验中发现掺铜 KNSBN 晶体的光折变二波耦合增益系数随晶体温度的变化而显著变化, 而且在 360 K 附近出现极大值, 单中心模型难以给出解释。因此本文着重于证实晶体中另一能级中心的存在, 并利用双中心双光栅模型对此现象给出合理的解释。

2 浅能级中心的存在

2.1 擦除曲线

实验中所用的样品为 Cu: KNSBN 晶体, 铜的质

量分数为 4×10^{-4} , 属 4 mm 点群, 结构式为



尺寸 $a \times b \times c = 5.70 \text{ mm} \times 6.04 \text{ mm} \times 5.54 \text{ mm}$ 。

图 1 为前向二波耦合的实验光路图。光源为 Ar^+ 离子激光器, 通过 $\lambda/2$ 波片和偏光镜 PBS 获得 e 偏振光, 再经分束镜 BS 分为两束, M 为全反镜, P 为光阑, S 为挡光片, A 为衰减片, 用来控制两入射光的相对光强, 亦即调制度。将较弱的入射光 I_1 称为信号光或探测光, 较强的入射光 I_2 称为抽运光, H 为加热器, TC 为温控仪, D 为探测器, 与之相连的为 X-Y 记录仪, C 为光折变晶体。实验中采用 a 面入射, 使光栅矢量与晶体的 c 轴平行。

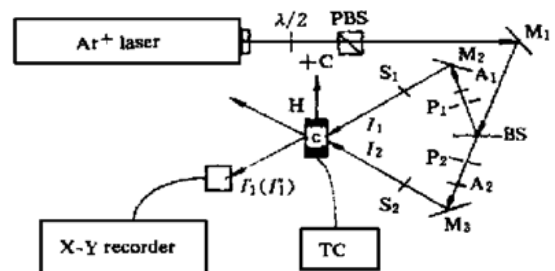


Fig. 1 Experimental setup for forward two-wave mixing (FTWM)

实验采用的波长为 514.5 nm, 总入射光功率为 80 mW, 初始信号光和抽运光的能量比为 $I_1 : I_2 = 1 : 1568$ 。以 I_1' 、 J_1' 分别表示光路中无、有抽运光 I_2 , 即无二波耦合和有二波耦合时, 信号光 I_1 经样品后的光强。因此 $\ln(I_1'/I_1)$ 值的正负可以判断二波耦合后信号光 I_1 能量的增减情况, 该值的大小可以反映

* 国家科委 863 高科技计划、国家攀登计划和国家自然科学基金(69508002)资助项目。

收稿日期: 1999-05-24; 收到修改稿日期: 1999-11-22

二波耦合的强弱。

在光折变晶体中记录了相位栅达到饱和后, 关闭 S_1 光 I_2 在读出相位栅的同时, 也擦除了记录的光栅。图 2 中实验点为此擦除过程中衍射光的强度 I_d 随时间的变化关系。对于单中心模型, Kuktarev 认为其变化过程可以用单指数函数描述^[2]。然而, 1983 年 Valley 在分析 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_3$ 晶体的擦除过程时发现, 此过程并不是以简单的单指数的形式下降, 而是同时进行的两个过程的综合, 并可用双指数函数来表示^[3], 文献[4]中也有类似的分析结果。本文作者对 KNSBN 晶体的光栅擦除曲线进行仔细拟合时, 发现双指数拟合比单指数拟合明显地好(如图 2)。这里所用的双指数拟合公式为

$$I_d(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

其中 A_1, A_2 和 τ_1, τ_2 为拟合参数^[3], 从拟合中得到 $A_1 = 1.732, \tau_1 = 7.12 \text{ s}; A_2 = 8.449, \tau_2 = 1.019 \text{ s}$ 。这表明擦除过程中存在时间常数不同的一快一慢两个过程, 说明 KNSBN 晶体中确实有两个能级深浅不同的中心参与了光折变效应。

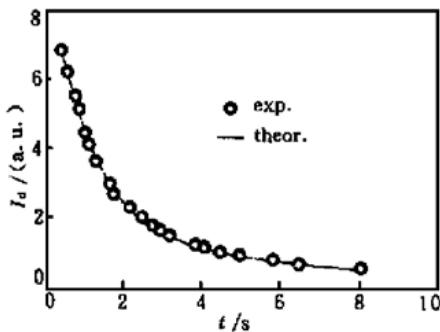


Fig. 2 The diexponential property of the erasure process

2.2 光致吸收

1987 年, Motes 和 Kim 等人发现光折变晶体在光辐照下吸收系数增加^[5]。这激起了人们很大的兴趣^[6~8]。光致吸收系数可表示为^[9]

$$\alpha = (s_2 - s_1)N_2^+, \quad (2)$$

其中 s_1, s_2 分别为深浅陷阱的激发截面, N_2^+ 为电离的浅陷阱密度。当 $s_2 > s_1$ 时, 光致吸收, 反之光透明^[8]。因此, 光辐照条件下晶体吸收系数发生变化, 正是晶体内部存在两个深浅不同能级的表现。

图 3 是观测光致吸收的实验光路示意图, 其中 I_{pr} 为探测光, I_{pump} 为抽运光。以 Ar^+ 离子激光器为光源, 经扩束的线偏振光作为抽运光, 波长 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$; 探测光光源为 He-Ne 激光器, 波长 $\lambda' = 632.8 \text{ nm}$, 探测光功率极弱, 仅 1 mW , 经汇聚后通过晶体。两光束的偏振方向用半波片和尼科耳镜独

立地控制。入射的抽运光的光强由衰减片来调节, 由功率计测量其值的大小。实验中要确保探测光在晶体中全部被抽运光包围。样品放于铜架上, 以保持晶体温度恒定, 使因光照产生的热可能对实验结果的影响降到最低。

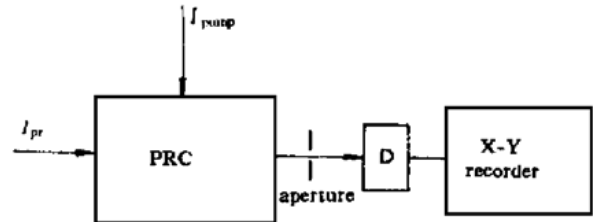


Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup for light-induced absorption. PRC is photorefractive Cu: KNSBN crystal, D- detector, I_{pump} - pump light, I_{pr} - probe light

实验上测量光致吸收 α 可用下式表示:

$$\alpha = d^{-1} \ln(I_{pr}^0 / I_{pr}'), \quad (3)$$

其中 I_{pr}, I_{pump} 分别为晶体外探测光和抽运光的光强, I_{pr}^0, I_{pr}' 分别为有、无抽运光时探测光穿过样品后的光强, d 为光束的晶体内部的作用长度(晶体的探测光方向的厚度)。测量探测光在有、无抽运光时的透过光光强, 由上式可得 α 。

图 4 为光致吸收系数与抽运光强的关系, 表明掺铜 KNSBN 晶体不仅存在两个能级深浅不同的中心, 而且可见 $\alpha > 0$, 即 $s_2 > s_1$, 此浅能级中心有较大的激发截面。

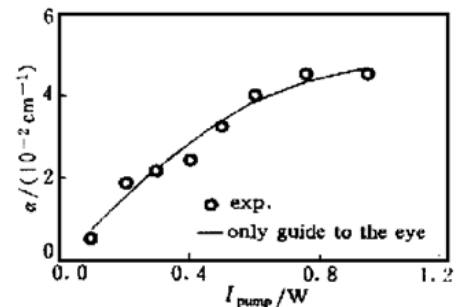


Fig. 4 The light-induced absorption coefficient vs the intensity of the pump light

2.3 热激发能

光折变效应的基础是电荷的激发, 电荷的激发有多种方式, 光激发当然是最主要的方式, 然而对于能级越浅(即对于电子能级越接近导带, 对于空穴能级越靠近价带)热激发显得越重要。本节通过分析不同温度下的光折变相位栅的衰减时间常数得到浅能级的深度, 即激发能。

将上面 2.1 节中擦除光 I_2 降到约 1 mW , 此时可忽略其对光栅的擦除, 用它作为探测光来探测温

度对光栅衰减的影响。定义从关闭信号光开始到衍射效率下降到其最大值的 10% 所经历的时间为光栅衰减时间 τ 。它与温度 T 的关系为^[10]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp[-E_a / (k_B T)], \quad (4)$$

式中, τ_0 和 E_a 为拟合常数, E_a 即为激发能, k_B 为玻尔兹曼常数。图 5 为实验测得的 $\tau \sim T$ 关系, 用上式拟合得到 $E_a = 0.664 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.0415 \text{ eV}$ 。此激发能比一般光子的能量小得多。

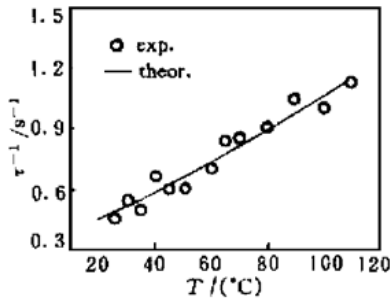


Fig. 5 The response rate of PRE vs crystal temperature (the curve is theoretical fit)

上述实验表明, 在本实验所用样品中显然存在这种浅能级中心。实际上在 KNSBN 晶体中, 当 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 较多而 K^+ 和 Na^+ 较少时(由本工作所用样品的结构式可见, 此条件可以满足), 晶体中会有大量的结构空位, 可以形成氧空位; 而且在晶格场的作用下, 缺位周围的氧离子上的 $2p$ 电子很容易被离化, 形成了如上述实验所显示的能被热激发的浅能级^[2], 并对擦除时间的温度关系作出贡献。但要说明的是, 这里并不能完全排除铜离子对浅能级的影响, 这一点有待于进一步的实验验证。

3 浅能级中心在光折变效应中的作用

3.1 实 验

图 6 为光折变二波耦合增益系数 Γ 随温度的变化关系, 晶体外双光束间的夹角为 $\theta = 70^\circ$ 。图中 (a)、(b) 分别为升温过程和降温过程 Γ 随温度的变

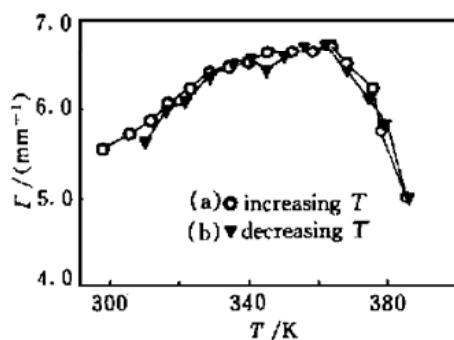


Fig. 6 The gain of forward two-wave mixing in KNSBN vs the crystal temperature

化结果。很明显, 在 360 K 附近 Γ 具有最大值, 相应于能量转移最多, 增益最大。在该温度下, 信号光的放大倍数比室温时 (300 K) 的放大倍数提高了一倍以上。类似的现象在掺铈和掺铈的 BaTiO_3 晶体^[11], 以及掺铈和掺铈的 SBN 晶体中也被观测到^[12]。

3.2 理论分析

由以上实验结果和讨论可见, 掺铜 KNSBN 晶体中除了有掺入的 Cu 作为深能级中心以外, 还有另一浅能级中心——氧空位, 对光折变效应有不可忽视的贡献。因此, 本节就从这个双中心模型出发, 讨论在温度变化时二波耦合增益的变化规律。

在导带和价带间有两个中心——一个为深能级中心(如铜离子), 另一个为浅能级中心(如氧空位)。两中心都能被热激发, 能级较深的铜离子以光激发为主。因此, 晶体内可以同时记录两个光栅, 一个在深能级, 另一个在浅能级。光折变过程中的泊松方程及空间电荷场 E_{sc} 可用下式表示^[1]

$$\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{eN}{\epsilon_0}, \quad (5)$$

$$N = N_1 + N_2, \quad (6)$$

$$E_{sc} = i \frac{e}{\epsilon \epsilon_0 K} (N_1 - N_2), \quad (7)$$

其中 ρ 为总电荷密度, N_1 和 N_2 为两能级中心的密度, K 为光栅的空间频率, 因入射光功率密度 I 和光栅空间频率很小 ($I < 0.5 \text{ W/cm}^2$, $K < 6.2 \mu\text{m}^{-1}$), 两光栅相位相反^[13]。

在室温下, 同时在晶体中建立的这两光栅中, 深能级光栅是主要的。当温度升高时, 从两陷阱中激发出的电荷越来越显著, 但由于浅陷阱中的电荷更容易被激发出来, 所以浅陷阱中形成的光栅很快变弱, 以致于在温度升高到 360 K 时, 几乎全被擦除掉; 但与此同时深陷阱中的光栅仅有很小部分被擦除。在这个过程中, 方程(7)中的 $(N_1 - N_2)$ 一直在增大。在温度为 360 K 时方程(7)变为

$$E_{sc} = i \frac{e}{\epsilon \epsilon_0 K} N'_1, \quad (8)$$

这里 N'_1 是深能级中心的密度, 最大值为 N_1 。方程(8)描述了单中心光栅的空间电荷场, 它将随着温度的升高而降低, 这是因为温度升高会降低有效光折变电荷密度^[14]。因此图 6 中, 当温度高于 360 K, 随温度进一步升高二波耦合增益反而降低。这样就解释了实验观测的温度范围内增益随温度的变化关系。由此可见, 浅能级中心的电离和填充状态很容

易受晶体温度的影响,从而使光折变过程呈现出比仅有一个能级中心的样品更加复杂的现象^[15]。

结论 本文通过光栅擦除实验、光致吸收实验和热激发能的测试三个实验和理论分析,认为在掺铜 KNSBN 晶体中,除了掺入的铜作为深能级中心以外,还存在一个浅能级中心,并认为它是晶体生长过程中形成的氧空位。此浅能级中心决定了光折变效应二波耦合增益系数与温度的关系。

参 考 文 献

- [1] Buse K. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystal I: models and experimental methods. *Appl. Phys. (B)*, 1997, **64**(3): 273~ 291
- [2] 岳学锋, 邵宗书. 光折变材料及其应用. 济南: 山东科学技术出版社, 1994. 31
- [3] Vally G C. Erase rates in photorefractive materials with two photoactive species. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(20): 3160~ 3164
- [4] Gunter P, Huignard J.-P. Photorefractive materials and their applications I. Berlin: Springer-Verlag, 1988, **61**: 186
- [5] Motes A, Kam J J. Intensity-dependence absorption coefficient in photorefractive BaTiO₃ crystals. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, **4**(9): 1379~ 1381
- [6] Temple D A, Warde C. Photoinduced optical absorption in BaTiO₃: Fe. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(1): 4~ 6
- [7] Kaczmarek M, Ross G W, Eason R W *et al.*. Intensity-dependence absorption and its modelling in infrared sensitive rhodium-doped BaTiO₃. *Opt. Commun.*, 1996, **126**(1~ 3): 175~ 184
- [8] Garrett M H, Tayebati P, Chang J Y *et al.*. Shallow-trap-induced positive absorptive two-beam coupling "gain" and light-induced transparency in nominally undoped barium titanate. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(5): 1965~ 1969
- [9] Buse K, Bierwirth T. Dynamics of light-induced absorption in BaTiO₃ and application for intensity stabilization. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1995, **12**(4): 629~ 637
- [10] Tyminski J K, Powell R C. Analysis of the decay dynamic of a laser induced gratings in LiNbO₃. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1985, **2**(3): 440~ 446
- [11] Chi Mingjun, Dou Shuoxing, Gao Hong *et al.*. Enhanced photorefractive properties of a Rlr-doped BaTiO₃ crystal at elevated temperature. *Chin. Phys. Lett.*, 1997, **14**(11): 838~ 841
- [12] Krumins A, Anspoks A, Odoulovt S G *et al.*. Thermal holograms in doped ferroelectric SBN crystals, Part III. *Ferroelectric*, 1988, **80**: 277~ 280
- [13] Tayebati P, Mahgerefteh D. Theory of the photorefractive effect for Bi₁₂ SiO₂₀ and BaTiO₃ with shallow traps. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(5): 1053~ 1064
- [14] Hu Juguang, Xu Xinguang, Mu Xiaodong *et al.*. Temperature dependence of photorefractive properties of a Cu-doped KNSBN crystal. *Opt. Commun.*, 1999, **164**(4~ 6): 219~ 222
- [15] Chi M, Dou S X, Song H *et al.*. Different temperature dependence of photorefractive parameters of Ce-doped and Rlr-doped BaTiO₃. *Appl. Phys. (B)*, 1999, **68**(2): 211~ 215

Shallow-Level Center in Photorefractive Cu: KNSBN Crystal

Hu Juguang¹⁾ Xu Xin'guang²⁾ Mu Xiaodong²⁾ Chen Huanchu²⁾ Shao Zongshu

(1), Physics Department of Normal College, Shenzhen University, Shenzhen 518060
(2), State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan 250100

(Received 24 May 1999; revised 22 November 1999)

Abstract: The experiments and theoretical analysis on the erasure process of the grating, light-induced absorption and thermal activation demonstrated that there exists a shallow-level center besides a deep-level center in the Cu-doped KNSBN crystal. It was considered to be oxide vacancy formed during growth of the crystal. The gain of the two-wave mixing (TWM) reaches its maximum value when the temperature of crystal is about 360 K. The relationship between the gain of TWM and the crystal temperature was explained through two-center two-grating model. The function of the shallow-level center in photorefractive was discussed.

Key words: Cu-doped KNSBN crystal; shallow-level center; photorefractive effect