

文章编号: 0253-2239(2003)04-0398-04

掺杂光折变 LiNbO_3 晶体光伏效应特性*

杨旭东¹ 许心光¹ 邵耀鹏² 邵宗书¹ 徐玉恒³

1 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100
2 深圳大学物理系, 深圳 518060
3 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001

摘要: 用前向二波耦合实验方法,对几种掺杂的 LiNbO_3 晶体的光折变性质中出现的光伏现象进行了研究。在双掺杂的 $\text{Ce}:\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ 晶体中得到强纵向光伏效应,该效应可以对衍射效率产生 59.7% 的调制;在单掺杂的 $\text{Ce}:\text{LiNbO}_3$ 和 $\text{Zn}:\text{LiNbO}_3$ 等晶体中,得到由横向光伏效应产生的偏振态记录光栅。

关键词: 信息光学; LiNbO_3 晶体; 光折变; 光伏效应; 二波耦合

中图分类号: O437 文献标识码: A

1 引 言

光折变效应在光存储、光放大、光孤子等光学信息处理领域发挥着重要的作用,并一直是研究的热点。在众多的光折变材料中,铌酸锂(LiNbO_3)晶体及经过掺杂 Ce、Fe、Mn、Zn、Cu 等金属离子改性后的铌酸锂晶体,因具有出色的光折变性质,成为了竞相研究的对象^[1~5]。

光折变过程是指光激发载流子在扩散、迁移和光伏三种效应共同作用下形成空间电荷场后经过电光效应建立折射率调制的相移型光栅,实现能量的转移和信息存储。但由于光折变过程本身的复杂性,而且晶体的光伏效应对光折变实验结果的影响比较微弱,所以光折变理论模型一般建立在扩散机制为主的基础上,并忽略光伏效应来简化分析过程。可是,随着晶体生长和掺杂工艺的提高,很多经过掺杂的晶体的性质发生了很大改变,样品可以具有强的光伏效应。利用强光伏效应,有助于增强和扩展铌酸锂晶体的光折变性能。

为获得使晶体具有强光伏效应的掺杂方式,本文对掺杂 Ce、Mn、Fe、Cu、Zn、Mg 等离子的多种铌酸锂晶体分别作了实验研究:1) 在双掺杂 Ce、Fe 离子的铌酸锂晶体中得到明显的纵向光伏效应对光折变性质的影响;2) 在掺杂 Ce 或 Zn 离子的铌酸锂晶

体中观察到了入射光的偏振态记录。并对照分析了实验结果。

2 理 论

根据光伏理论,光生伏打电流是光波场强的双线性函数。按照光伏电流相对晶体极轴的方向,光伏效应可以分为横向光伏效应(transverse photovoltaic effect, TP)和纵向光伏效应(longitudinal photovoltaic effect, LP)。当入射光是两束正交偏振光时,可以获得方向垂直于晶体极轴的光伏电流,故称之为横向光伏效应。当光场的偏振方向沿晶体极化方向时,晶体内产生沿极轴方向的光伏电流,称之为纵向光伏效应。在铌酸锂晶体内,纵向光伏效应可以沿晶体极轴方向产生光伏电场 E_{ph} :

$$E_{\text{ph}} = \frac{\alpha k_{\text{c}}}{\sigma_0} I_0, \quad (1)$$

上式中 α 为晶体吸收系数, k_{c} 为表征晶体和掺杂的常量,又称高斯常量, I_0 为总光强。

二波耦合实验是检验晶体光折变性能的主要方法之一。根据 Kukhtarev 的光折变理论,入射光波在晶体内激发的载流子经过扩散、漂移和光伏作用形成内部空间电荷场 E_{sc} ,再通过电光效应形成体相位栅。相位栅对入射光有衍射作用。该理论给出了二波耦合强度系数 Γ 、空间相移 ϕ 和衍射效率 η 的解析解^[6]:

$$\Gamma = \frac{\pi}{n_0 \lambda \cos \theta} e_1 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_{\text{sc}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{E}_{\text{sc}}, \quad (2)$$

$$\phi = \cot^{-1} \left(\frac{E_0}{E_{\text{D}}} - \frac{E_{\text{ph}}}{E_{\text{D}}} \frac{\sigma_{\text{d}}}{\sigma_{\text{d}} + \sigma_0} \right), \quad (3)$$

*国家攀登计划(2)及山东大学青年科学基金(Y34006)资助课题。

E-mail: xdyang@icm.sdu.edu.cn

收稿日期:2002-02-14; 收到修改稿日期:2002-04-15

$$\eta = \frac{2m_0}{1+m_0} \times \frac{\exp(\Gamma d \sin \phi) [\cosh(\Gamma d \sin \phi) - \cos(\Gamma d \cos \phi)]}{1+m_0 \exp(2\Gamma d \sin \phi)}, \quad (4)$$

式中 n_0 为晶体原有折射率, e_1 、 e_2 分别为入射光的偏振态, e_{sc} 为空间电荷场方向矢量, r 为晶体电光系数张量, ϵ 为晶体介电系数张量, θ 为入射角, E_{sc} 为空间电荷场, E_0 为外电场, E_D 为扩散电场, E_{ph} 为光伏电场。 σ_0 、 σ_d 分别为光电导和暗电导, m_0 为初始入射光强比, d 为晶体厚度。

(4) 式给出衍射效率 η 的大小取决于相位栅的空间相移 ϕ 和二波耦合强度 Γ 。当 $\phi = \pi/2$ 时, 二波耦合最强, 衍射效率最高; $\phi = 0$ 时, 无二波耦合和衍射产生; $\phi < 0$ 时, 二波耦合能量转移方向将改变。实际研究中, 由于光折变过程的复杂性往往将较弱的光伏效应忽略掉, 既令 (3) 式中的 $E_{ph} = 0$, 这种简化近似对于大多数光折变晶体是适用的。但对于存在强光伏效应的晶体而言, E_{ph} 可以影响 ϕ 的值在 $(-\pi/2, \pi/2)$ 之间变化, 使衍射效率也相应的改变。

3 实 验

3.1 纵向光伏效应实验特性及分析

图 1 为检验晶体纵向光伏效应所采用的二波耦合实验光路, 光源为 Ar⁺ 离子激光器, 所用的波长为 514.5 nm, I_1 和 I_2 分别为两入射光的光强, 其比值 $I_1/I_2 = 500$, $I_1 = 250 \text{ mW/cm}^2$ 。 c 轴在入射光平面内, 如图 2(a) 所示。通过调整半波片 ($\lambda/2$) 和偏光镜 (PBS), 获得入射光偏振态 $e_1 // e_2 // c$ 轴, 都为 e 偏振光。M 为全反镜; BS 为半反镜; A 为衰减片, 可调节两入射光的强度比; P 为光阑, 调节光斑大小; PD 为

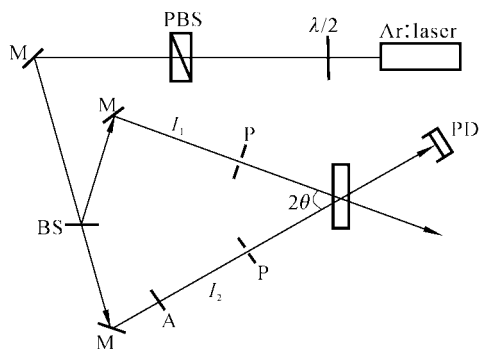


Fig. 1 Experimental arrangement of forward two-wave mixing. $\lambda/2$: half-wave plate; PBS: polarizing beam splitter; M: mirrors; BS: beam splitter; A: attenuator; P: pinholes; PD: photodetector

光电探测器, 测定信号光光强变化。晶体样品: $1^{#} \text{ Ce}$ (0.001 mol):LiNbO₃, $2^{#} \text{ Fe}$ (0.0006 mol):LiNbO₃, $3^{#} \text{ Ce}$ (0.0001 mol):Fe (0.0006 mol):LiNbO₃。

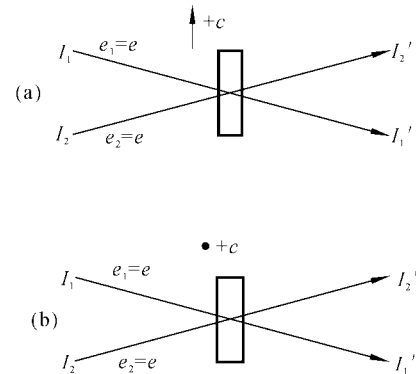


Fig. 2 Direction of incident beam and c -axis according to Fig. 1. a: $e_1 // e_2 // c$; b: $e_1 \perp e_2 // c$

图 3 为 $1^{#} \text{ Ce} \cdot \text{LiNbO}_3$ 和 $3^{#} \text{ Ce} \cdot \text{Fe} \cdot \text{LiNbO}_3$ 晶体的二波耦合过程中衍射效率 η 的时间变化曲线。结果显示在光折变光栅建立一段时间以后, 从 300 s 开始, $1^{#}$ 样品的衍射效率 η 变化比较平稳, 缓慢上升, $2^{#}$ 样品 Fe:LiNbO₃ 的结果与 $1^{#}$ 样品类似, 不再列出^[7]; 而 $3^{#}$ 样品的衍射效率 η 急剧变化, 幅度最高可达 59.7%, 平均变化幅度为 40%, 而在 $1^{#}$ 和 $2^{#}$ 晶体中并没有这种衍射效率 η 剧烈变化的现象。

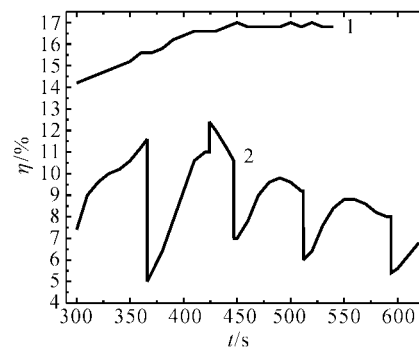


Fig. 3 Diffraction efficiency η changes with time (t) in crystal samples. 1: Ce:LiNbO₃, 2: Ce:Fe:LiNbO₃

图 3 实验曲线中给出 $3^{#}$ 晶体的衍射效率 η 缓慢变化一段时间 (约 70~80 s) 后会突然降低, 这种时间极短的反应是晶体光伏电场积聚到阈值后猛然击穿, 导致光伏场急剧降低, 而且击穿放电可以部分擦除空间电荷分布, 从而降低空间电荷场, 因此影响相移 ϕ 和衍射效率 η 的大小。

光伏效应对二波耦合的影响是连续的。图 3 上的第 1 和第 2 个峰的形成, 是在衍射效率 η 缓慢增加尚未达到最大值时突然下降造成的, 击穿在 $\phi \neq \pi/2$ 就发生了; 第 3 和第 4 个峰是连续变化下产生

的,这时相移 $\phi = \pi/2$,之后的一段下滑曲线及突降说明,击穿是在光伏场又积聚了一段时间之后发生的。对比这两种情况,波峰形状的变化说明随着击穿次数的增加,晶体的抗击穿阈值提高,但也伴随着衍射效率有降低的趋势。产生此过程的详细机制和理论推导有待进一步详细研究。

图 4 是 3 种晶体样品的透射谱。比较透射率曲线,可以得到晶体样品的吸收情况。在 420~640 nm 波长之间,三种样品的吸收系数显然有 $\alpha_3 < \alpha_1 < \alpha_2$ 。在同等光强下,实验显示 3[#] 晶体具有比 1[#]、2[#] 更强的光伏效应,结合 (1) 式,证明双掺杂 Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体与单掺 Ce 或 Fe 的 LiNbO₃ 晶体相比,虽然有较小的吸收系数 α ,却可以获得更高的高斯常量 k_{G3} 和强的纵向光伏效应。

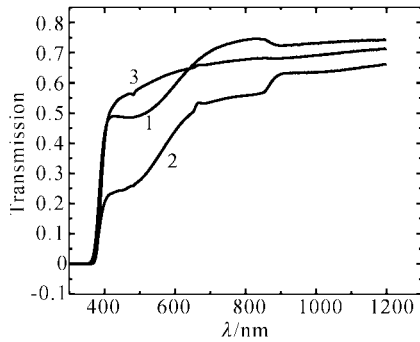


Fig. 4 Optical transmission spectra in LiNbO₃ crystal samples. 1: Ce:LiNbO₃; 2: Fe:LiNbO₃; 3: Ce:Fe:LiNbO₃

在本实验中,当晶体内部建立起光栅并对入射光产生衍射时,用偏振片检验衍射光偏振态,结果为

$e'_2 // e_1 // c$ 轴。再调整实验光路,使入射光偏振态 $e_1 \perp c$ 轴,其它实验条件不变。原晶体内部光栅对入射光依然会衍射,检验衍射光偏振态结果为 $e'_2 // e_1 \perp c$ 轴。比较实验结果,说明原光栅并未记录入射光的偏振信息。

3.2 横向光伏效应实验特性及分析

晶体中的横向光伏效应,可以在光折变晶体内部产生各向异性光散射。理论认为是正交偏振的入射光激发空间周期分布的横向光生伏打电流,通过电光效应在晶体内部形成折射率空间调制的相位栅。但是,在晶体内部横向光生伏打电流与纵向光生伏打电流同时存在,形成合电流。合电流的方向和大小是空间的函数,并通过电光效应对晶体的折射率产生调制。可以认为在形成相位栅的基础上,折射率椭球发生了畸变,不再是严格的椭球。而且畸变是与入射光对应的空间函数,与光程可以匹配,从而实现不仅可以记录入射光信息,也同时记录下入射光的偏振态^[8,9]。

对图 1 实验光路稍作改变,置晶体 c 轴垂直入射光平面,通过调整半波片 ($\lambda/2$) 和偏光镜 (PBS),获得两束入射光的偏振态为 $e_1 \perp e_2 // c$ 轴,为两束正交偏振光, I_1 为 o 光, I_2 为 e 光,光强相等,即 $I_1/I_2 = 1$;在晶体的出射光光路中增加偏振片,用于检验出射光的偏振态;实验样品为 Ce:LiNbO₃, Fe:LiNbO₃, Ce:Fe:LiNbO₃ 和 Zn:LiNbO₃ 晶体。仍使用 Ar⁺ 离子激光器,所用的波长为 514.5 nm,其它实验条件不变。实验结果如表 1 所示。

Table 1. Polarization records of doped LiNbO₃ crystals

Crystal sample	Polarization of incident beam		Polarization of diffractive beam		Direction of energy transfer
	e_1	e_2	e'_2	e'_1	
Fe:LiNbO ₃	o	c	c	—	single $o \rightarrow c$
	c	o	—	o	
Ce:LiNbO ₃	o	e	e	o	$o \leftrightarrow c$
	c	o	o	c	
Ce:Fe:LiNbO ₃	o	e	—	—	—
	e	o	—	—	
Zn:LiNbO ₃	o	c	c	o	$o \leftrightarrow e$
	e	o	o	e	

(annotation: the symbol “—” signifies the absence of diffractive beam)

实验中,按图 2(b) 入射两束正交偏振光 I_1 (偏振态垂直于 c 轴,为 o 光) 和 I_2 (偏振态平行于 c 轴,为 e 光)。对 Fe:LiNbO₃ 晶体,当抽运光 I_1 为 o 光时,光束经光栅衍射后,偏振态旋转至与入射信号光 I_2 的偏振态方向,为 e 光,能量转移方向有特定方向,为 $I_1^o \rightarrow I_2^e$ 。与此不同的是,在 Ce:LiNbO₃ 和 Zn:

LiNbO₃ 晶体中,能量转移并无特定方向。实验中 o 光抽运,衍射光是 e 光。 e 光抽运,衍射光是 o 光。即 $I_1^o \rightarrow I_2^e$ 的同时,存在 $I_2^e \rightarrow I_1^o$ 。可见,在 Fe:LiNbO₃、Ce:LiNbO₃ 和 Zn:LiNbO₃ 晶体内部形成的光栅,包含了入射光的偏振态信息,而且偏振记录光栅的二波耦合类型与掺杂离子的种类有密切关系。

实验中虽然 Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体具有较强的纵向光伏效应,但并没有表现出任何横向光伏效应现象,表明二者同为光伏现象,却并无直接关联。另经实验检验,如果用两束平行偏振光代替实验所用的两束垂直偏振光入射,不能得到偏振信息的记录,符合理论预测。目前所得到的由横向光伏效应产生的偏振记录比较微弱,只能对偏振信息加以分析,有待于寻找具有更强横向光伏效应的 LiNbO₃ 晶体,控制掺杂离子的种类和浓度将是主要方法。

总之,通过对 LiNbO₃ 晶体进行不同的掺杂,比如双掺 Ce:Fe:LiNbO₃ 晶体,可以使晶体具有很强光伏效应(纵向)的光折变过程,对光栅衍射效率产生 59.7% 的调制。除已经报道过的 Fe:LiNbO₃ 晶体之外,新发现了几种具有横向光伏效应的掺杂 LiNbO₃ 晶体(Ce:LiNbO₃, Zn:LiNbO₃),以及由于掺杂离子种类不同,可以得到不同类型的偏振态记录。并指出偏振态记录是在光折变体相位栅建立的基础上,空间电流导致折射率椭球畸变并与光程匹配的结果。研究还有待于进一步的理论解析。相信有关增强 LiNbO₃ 晶体光伏效应的研究将扩展其在光存储等光信息领域中的应用。

参 考 文 献

1 Buse K, Adibi A, Dpsaltis. Non-volatile holographic

- storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature* (London), 1998, **393**(7):665~668
- 2 Hesselink L, Orlov S S, Liu A *et al.*. Photo-refractive materials for nonvolatile volume holographic data storage. *Science*, 1998, **282**(10):1089~1094
- 3 Lee M, Takawa S, Furukawa Y *et al.*. Quasinondestructive holographic recording in photochromic LiNbO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**(5):875~878
- 4 Liu Youwen, Liu Liren, Liu De'an *et al.*. Effect of intensity on properties of nonvolatile holographic recording in(Cu,Cc):LiNbO₃ crystal. *Acta Optics Sinica* (光学学报), 2001, **21**(10):1186~1189 (in Chinese)
- 5 Asobe M, Tadanaga O, Yanagawa T *et al.*. Reducing photorefractive effect in periodically poled ZnO- and MgO-doped LiNbO₃ wavelength converters. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(21):3163~3165
- 6 Kukhtarev N V, Markov V B, Odulov S G *et al.*. Holographic storage in electro-optic crystals. I: Steady state. *Ferroelectrics*, 1979, **22**(4):949
- 7 Yang Y, Nee I, Buse K *et al.*. Ionic and electronic dark decay of holograms in LiNbO₃:Fe crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(26):4076~4078
- 8 Novikov A, Odoulov S, Olcinik O *et al.*. Beam-coupling, four-wave mixing and optical oscillation due to spatially-oscillating photovoltaic currents in lithium niobate crystals. *Ferroelectrics*, 1987, **75**(2):295~315
- 9 Yau H F, Kung H C, Lee H Y *et al.*. Ordinary polarized phase conjugator using the photovoltaic effect. *Opt. Commun.*, 2000, **184**(1):257~263

Photovoltaic Effect in Doped Photorefractive LiNbO₃ Crystal

Yang Xudong¹ Xu Xinguang¹ Shao Yaopeng² Shao Zongshu¹ Xu Yuheng³

¹ State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100

² Physics Department, Shanzhen University, Shenzhen 518060

³ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

(Received 4 February 2002; revised 15 April 2002)

Abstract: In the experiment of two-wave mixing, the photovoltaic effect on photorefractive property was studied in some doped LiNbO₃ crystals. Strong longitudinal photovoltaic effect can be got in Ce:Fe:LiNbO₃, which can modulate the diffraction efficiency at the rate of 59.7%; grating of polarization records was also made in Ce:LiNbO₃ and Zn:LiNbO₃ crystal, due to the transverse photovoltaic effect.

Key words: information optics; LiNbO₃ crystals; photorefractive; photovoltaic effect; two-wave mixing