

文章编号: 0253-2239(2005)11-1531-4

## 同成分掺镁铌酸锂晶体紫外光致 吸收阈值效应的研究\*

付 博<sup>1</sup> 张国权<sup>1\*</sup> 赵璐冰<sup>1</sup> 乔海军<sup>1</sup> 徐庆君<sup>1</sup> 申 岩<sup>1</sup> 许京军<sup>1</sup>  
孔勇发<sup>2</sup> 孙 军<sup>2</sup> 陈绍林<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 南开大学物理科学学院, 天津 300071  
<sup>2</sup> 南开大学泰达应用物理学院, 天津 300457)

**摘要:** 研究了同成分掺镁铌酸锂晶体中的紫外光致吸收效应。通过对不同掺 Mg 浓度铌酸锂晶体的紫外光致吸收系数和双色存储灵敏度的测量,发现同成分掺镁铌酸锂晶体的紫外光致吸收效应具有 Mg 离子浓度阈值效应。只有当掺 Mg 摩尔分数大于 3.0% 时,从近紫外一直延伸到近红外波段的紫外光致吸收效应才显示出来。这一 Mg 离子浓度阈值效应进一步为双色存储灵敏度的测量结果所证实。该浓度阈值小于掺镁铌酸锂晶体抗光损伤效应的摩尔分数阈值 4.6%。这种紫外光致吸收现象可能和掺镁铌酸锂晶体中反位铌 Nb<sub>Li</sub> 浓度的急剧减少基本消失有关。

**关键词:** 非线性光学; 浓度阈值; 紫外; 光致吸收; 铌酸锂

中图分类号: O734 文献标识码: A

## Studies on the Threshold Effect of the Ultraviolet-Light-Induced Absorption Change in Congruent LiNbO<sub>3</sub>:Mg

Fu Bo<sup>1</sup> Zhang Guoquan<sup>1</sup> Zhao Lubing<sup>1</sup> Qiao Haijun<sup>1</sup> Xu Qingjun<sup>1</sup> Shen Yan<sup>1</sup>  
Xu Jingjun<sup>1</sup> Kong Yongfa<sup>2</sup> Sun Jun<sup>2</sup> Chen Shaolin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics Science, Nankai University, Tianjin 300071  
<sup>2</sup> Teda Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457)

**Abstract:** The ultraviolet-light-induced absorption (UV-LIA) coefficient change is investigated in congruent LiNbO<sub>3</sub> crystals doped with Mg<sup>2+</sup> of different concentrations. By measuring the UV-LIA coefficient change and the two-color recording sensitivity in congruent LiNbO<sub>3</sub>:Mg, it is found that the UV-LIA coefficient change in congruent LiNbO<sub>3</sub>:Mg has a threshold effect with respect to the Mg<sup>2+</sup>-doping concentration. It is only when the molar fraction of Mg<sup>2+</sup> is more than 3.0% that the UV-LIA change from the near-UV to the near-infrared spectral regions appears. The threshold behaviour is further confirmed by the measurement of the two-color recording sensitivity. This threshold molar fraction is lower than the so-called optical damage-resistant threshold concentration of 4.6% in LiNbO<sub>3</sub>:Mg. The UV-LIA absorption effect is assumed to be related to the decrease and even elimination of the antisite defect Nb<sub>Li</sub> in LiNbO<sub>3</sub>:Mg.

**Key words:** nonlinear optics; concentration threshold; ultraviolet; light-induced absorption; lithium niobate

\* 教育部优秀青年教师资助计划(2002-350)、教育部留学回国人员启动基金(2003-406)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助课题。

作者简介: 付 博(1980~),男,内蒙古赤峰人,南开大学泰达应用物理学院博士研究生,主要从事铌酸锂晶体的缺陷及紫外光折变性质的研究。E-mail: fubo@eyou.com

\*\* 通信联系人。E-mail: gqzhang@nankai.edu.cn

收稿日期: 2004-12-04; 收到修改稿日期: 2005-04-05

## 1 引 言

铌酸锂晶体具有优异的电光和非线性光学性质,是一种重要的光学功能材料。它在全息存储、非线性光学、集成光学、准相位匹配、光开关等方面有着广泛的应用前景,多年来一直受到密切关注<sup>[1,2]</sup>。由提拉法生长的铌酸锂晶体通常处于缺锂状态,很容易接受外来的掺杂离子,使其自身的光学性质发生变化。在铌酸锂中掺入 Mg<sup>[3,4]</sup>、Zn<sup>[5]</sup> 或者 In<sup>[6~9]</sup> 等离子,可以增加晶体的光电导,降低光致折射率变化的幅度,提高晶体的抗光损伤能力。但是这种抗光损伤效应只有在掺杂浓度超过某一特征阈值浓度的时候才会出现。比如,当掺 Mg 的摩尔分数超过 4.6% 时,晶体在可见光波段的抗光损伤能力提高了两个量级<sup>[10]</sup>。铌酸锂的光学特性不仅随着晶体化学配比和掺杂离子的不同而变化,还随工作波长的改变而发生显著变化。许京军等<sup>[11]</sup> 报道了在 351 nm 的紫外光下,掺镁铌酸锂晶体的光折变效应会得到极大的增强。在紫外光下,主导光生载流子是空穴,主要的光生载流子的迁移机制是扩散效应。近来,张国权等<sup>[12]</sup> 报道在高掺 Mg (摩尔分数 5.0%) 铌酸锂晶体中出现一个从近紫外到近红外的宽紫外光致吸收带,可能是由于阳离子空位附近的 O<sup>2-</sup> 俘获了一个被紫外光激发的空穴,形成浅能级

中心 O<sup>-</sup> 所致。基于这一紫外光致浅能级中心,掺镁铌酸锂晶体中成功实现了紫外近红外双色全息存储<sup>[13]</sup>。

本文研究了同成分掺镁铌酸锂晶体在非相干紫外光辐照下,光致吸收系数和双色记录灵敏度随 Mg 掺杂浓度的阈值变化关系,并对产生这一浓度阈值效应的机理做出了解释。

## 2 样 品

实验中使用了 9 块掺 Mg 铌酸锂样品,熔融体中 Mg 的摩尔分数分别为 0.2%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%、7.8% 和 9.0%。分别将他们标记为 CMg02、CMg05、CMg10、CMg20、CMg30、CMg40、CMg50、CMg78 和 CMg90。图 1(a) 为全部样品在 300~400 nm 波长范围内的吸收光谱。为了比较,测量了纯的同成分铌酸锂晶体的吸收光谱。可以看出,掺 Mg 会使铌酸锂晶体的吸收边发生紫移,掺 Mg 浓度越高,移动越大。图 1(b) 为全部样品的 OH<sup>-</sup> 振动光谱。Mg 的含量超过 5.0%,会使 OH<sup>-</sup> 的振动峰位移动。CMg50、CMg78 和 CMg90 三块样品的 OH<sup>-</sup> 振动峰位为 3535.8 cm<sup>-1</sup> (2828.2 nm),而其他五块样品的 OH<sup>-</sup> 振动峰位则为 3485.6 cm<sup>-1</sup> (2868.9 nm)。

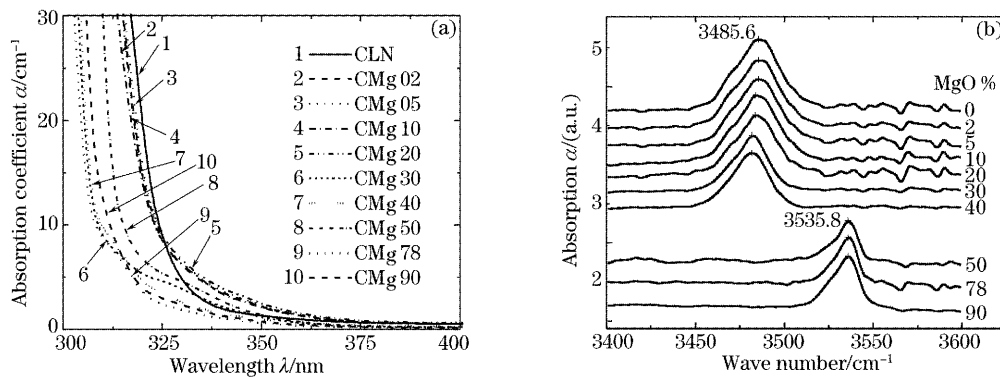


图 1 全部样品的吸收光谱(a), OH<sup>-</sup> 振动光谱(b)

Fig. 1 Absorption spectra for (a) all the samples, (b) OH<sup>-</sup> vibrational spectra

## 3 实验结果与讨论

测量了全部样品的紫外光致吸收系数。晶体的紫外光致吸收系数  $\Delta\alpha$  定义为

$$\Delta\alpha = -\ln(I_2/I_1)/L, \quad (1)$$

其中  $I_1$ 、 $I_2$  分别为打开紫外光前后透过晶体的探测光光强;  $L$  为探测光在晶体中的有效长度(当探测光近似沿晶体表面法线方向入射时,  $L$  近似为晶体厚

度  $d$ )。

抽运光源为中心波长为 365 nm、波长范围为 320~410 nm 的非相干紫外光。紫外光经过透镜聚焦在晶体上,光强为 0.74 W/cm<sup>2</sup>。探测光为 He-Ne 激光器发出的 632.8 nm 的红光。为了尽量减小探测光对紫外光致吸收现象的影响,选取的探测光强度仅为 1.27 mW/cm<sup>2</sup>。对于掺 Mg 摩尔分数小于 3.0% 的 4 块样品,紫外光辐照前后,探测光的

透射光强度没有发生变化,未观察到光致吸收现象;CMg30 样品,则可以探测到紫外光致吸收现象;随着掺 Mg 含量的增加,紫外光致吸收现象越来越明显,光致吸收系数  $\Delta\alpha$  越来越大,先增加到一个峰值,然后又开始下降。图 2(a)为紫外光致吸收系数  $\Delta\alpha$  随掺 Mg 浓度的变化关系。同成分掺 Mg 铌酸锂晶体的紫外光致吸收现象具有明显的 Mg 离子浓度阈值效应。

晶体的紫外光致吸收与双色记录灵敏度密切相关<sup>[13]</sup>。以非相干的紫外光为敏化光,以 632.8 nm

的红光为记录光,利用二波耦合光路<sup>[14]</sup>进行了双色记录灵敏度的测量,以便和上述紫外光致吸收现象的浓度阈值效应相比较和验证。双色记录灵敏度  $S$  定义为

$$S = \frac{\partial \sqrt{\eta} / \partial t \big|_{t=0}}{I_w d}, \quad (2)$$

其中  $\eta$  为光栅的衍射效率 [ $\eta = \text{衍射光光强} / (\text{透射光光强} + \text{衍射光光强})$ ],  $I_w$  为记录光的总光强,  $d$  为晶体的厚度。

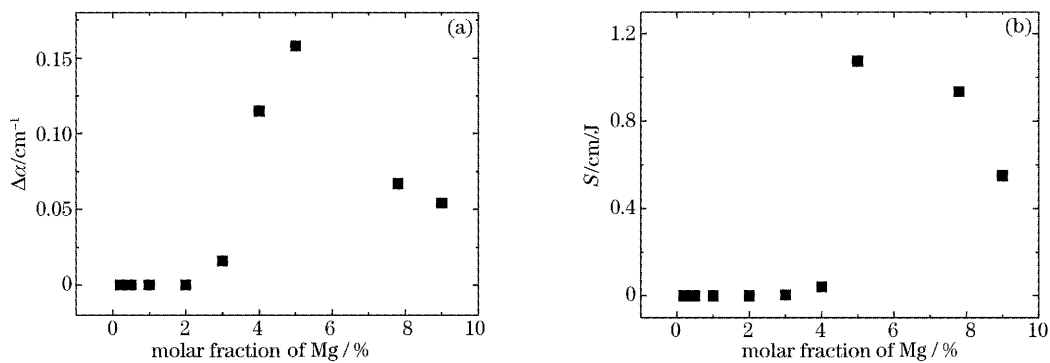


图 2 紫外光致吸收系数  $\Delta\alpha$ (a), 双色记录灵敏度  $S$ (b) 随  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂摩尔分数的变化关系

Fig. 2 Dependence of  $\Delta\alpha$  (a),  $S$  (b) on the  $\text{Mg}^{2+}$ -doping molar fraction

实验中,晶体的  $c$  轴方向均为水平放置,记录光和读出光全部为  $e$  光,两束记录光等光强,记录光总光强为  $554 \text{ mW/cm}^2$ ,非相干紫外抽运光光强为  $120 \text{ mW/cm}^2$ 。同时打开抽运紫外光与记录光,通过控制曝光时间,在  $\Delta t$  时间间隔(远小于晶体的响应时间)内在晶体中写入光栅,并读出。利用存储示波器对这一过程进行记录,测出晶体中在  $\Delta t$  时间间隔内建立的光栅的衍射效率。利用(2)式计算出双色记录灵敏度  $S$ 。在掺 Mg 摩尔分数小于 3.0% 的 4 块样品中,无法实现双色全息记录。即使增加了记录时间,仍然不能写入光栅;对 CMg30 样品测得的双色记录灵敏度为  $0.0037 \text{ cm/J}$ ;当掺 Mg 浓度继续增加时,灵敏度也开始增大,达到一个峰值以后又开始下降。图 2(b)为所测得的双色记录灵敏度  $S$  随晶体掺 Mg 浓度的变化关系。可以看到,双色记录灵敏度  $S$  随掺 Mg 浓度的变化趋势和紫外光致吸收系数  $\Delta\alpha$  随掺 Mg 浓度的变化趋势基本一致,也具有明显的 Mg 离子浓度阈值效应。比较图 2(a)和图 2(b)可以看出,CMg30 和 CMg40 两块样品,双色记录灵敏度  $S$  的变化不如紫外光致吸收系数的变化那么显著,主要是由于紫光对红光记录的光栅有强烈的擦除作用。

从上面的实验结果可以看出,同成分掺 Mg 铌酸锂晶体的紫外光致吸收效应具有明显的 Mg 离子浓度阈值效应。当掺 Mg 浓度较低时,观测不到紫外光致吸收现象,只有当 Mg 离子的掺杂摩尔分数超过 3.0% 的时候,光致吸收效应才逐渐表现出来。随着 Mg 离子的掺杂摩尔分数进一步增加,光致吸收系数开始逐渐增大,直至达到一峰值后又开始减小。紫外光致吸收效应的这一掺杂 Mg 离子浓度阈值效应进一步为双色记录灵敏度的测量结果所证实。可以认为掺 Mg 铌酸锂晶体中紫外光致吸收效应是由于晶体中阳离子空位附近的  $\text{O}^-$  缺陷。 $\text{O}^-$  缺陷的形成可能和反位  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  的消失有关。根据 Li 空位模型,当 Mg 离子进入铌酸锂晶格时,首先取代反位  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ 。随着掺 Mg 量的增加,反位  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  逐渐减少,当掺 Mg 摩尔分数超过 3.0% 时,反位  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  基本消失<sup>[15]</sup>。可以看到反位  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  基本消失的 Mg 掺杂浓度和实验测得的出现紫外光致吸收效应的 Mg 离子阈值浓度相一致。进一步掺入的 Mg 离子将开始取代  $\text{Li}_{\text{Li}}$ ,使晶体的  $\text{Li}/\text{Nb}$  下降, Li 空位浓度增加直至最大;然后 Mg 离子开始同时进入 Li 位和 Nb 位, Li 空位逐渐减少<sup>[15]</sup>。显然,掺 Mg 铌酸锂晶体中 Li 空位浓度随 Mg 离子浓度的变化趋势和紫外

光致吸收系数随掺 Mg 浓度的变化趋势是完全一致。这种变化趋势的一致性说明紫外光致吸收中心  $O^-$  的形成和 Li 空位有关。因此,晶体在紫外光的辐照下, Li 空位附近的  $O^{2-}$  有可能俘获一个光激发空穴而形成  $O^-$  缺陷,其对应的吸收带从近紫外一直延伸到近红外<sup>[12]</sup>。但是,当晶体中存在大量的反位铌  $Nb_{Li}$  缺陷时,由于光激发空穴与反位铌上的电子之间强烈的复合效应,使得 Li 空位附近的  $O^{2-}$  俘获空穴的几率很小而难以形成  $O^-$  缺陷<sup>[18]</sup>。当掺 Mg 摩尔分数大于 3.0% 时,由于反位铌浓度的急剧减少,光激发空穴和反位铌上的电子的复合几率大大降低,使 Li 空位附近的  $O^{2-}$  俘获空穴的几率增加,即  $O^-$  的浓度增加,紫外光致吸收效应就明显显示出来。

可以看出,反位铌  $Nb_{Li}$  急剧减少至基本消失、紫外光致吸收现象开始出现的 Mg 掺杂摩尔分数应该在 3.0% 左右<sup>[15]</sup>。该 Mg 离子浓度阈值要小于掺 Mg 铌酸锂晶体抗光损伤效应的摩尔分数阈值 4.6%。掺 Mg 铌酸锂晶体的抗光损伤效应的浓度阈值 4.6% 对应于  $Nb_{Li}$  缺陷的完全消失, Mg 离子开始同时占据 Nb 位和 Li 位,并且晶体中其它微量杂质离子如 Fe、Cu 等被排挤到 Nb 位的掺 Mg 浓度<sup>[16,17]</sup>,这和  $OH^-$  振动吸收光谱的峰值移动的浓度阈值相一致。

## 4 结 论

研究了同成分掺 Mg 铌酸锂晶体的紫外光致吸收效应。通过对不同掺 Mg 浓度铌酸锂晶体的紫外光致吸收系数的测量,发现同成分掺 Mg 铌酸锂晶体的紫外光致吸收效应具有镁离子浓度阈值效应。只有当掺 Mg 摩尔分数大于 3.0% 时,紫外光致吸收效应才明显显示出来。这一 Mg 离子浓度阈值效应进一步为紫外红光双色记录灵敏度的测量结果所证实。我们认为这种紫外光致吸收现象的出现可能和晶体中反位铌  $Nb_{Li}$  浓度的急剧减少至基本消失有关。

## 参 考 文 献

- 1 Chen Yunlin, Liu Xiaojuan, Guo Juan *et al.*. The study of all-optical switching of  $LiNbO_3$  based on cascading of second-order nonlinearity[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(12): 1667~1671 (in Chinese)  
陈云琳,刘晓娟,郭娟等. 级联二阶非线性铌酸锂全光开关的研制[J]. *光学学报*, 2004, **24**(12): 1667~1671
- 2 Chen Yunlin, Luo Yongfeng, Yuan Jianwei *et al.*. The research of quasi-continuous-wave output quasi-phase-matching second harmonic generation at 532 nm in periodically poled heavily-doped  $MgO:LiNbO_3$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 63~66 (in Chinese)  
陈云琳,罗勇锋,袁建伟等. 准相位匹配周期极化高掺镁铌酸锂 532 nm 倍频准连续输出研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 63~66
- 3 D. A. Bryan, Roert Gerson, H. E. Tomaschke. Increased optical damage resistance in lithium niobate[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**(9): 847~849
- 4 B. C. Grabmaier, W. Wersing, W. Koestler. Properties of undoped and MgO-doped  $LiNbO_3$  correlation to the defect structure[J]. *J. Cryst. Growth*, 1991, **110**(3): 339~347
- 5 T. R. Volk, V. I. Pryalkin, N. M. Rubinina. Optical-damage-resistant  $LiNbO_3:Zn$  crystal[J]. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(8): 996~998
- 6 T. R. Volk, N. M. Rubinina. A new optical damage resistant impurity in lithium niobate crystals: indium[J]. *Ferroelectr. Lett. Sect.*, 1992, **14**(1~2): 37~43
- 7 T. Volk, M. Wohlecke, N. Rubinina *et al.*.  $LiNbO_3$  with the damage-resistant impurity indium[J]. *Appl. Phys. (A)*, 1995, **60**(2): 217~225
- 8 Yongfa Kong, Jinke Wen, Huafu Wang. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefractive- $LiNbO_3:In$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(3): 280~281
- 9 T. Volk, M. Wohlecke, N. Rubinina *et al.*. Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate[J]. *Ferroelectrics*, 1996, **183**(1~4): 291~300
- 10 Zhong Gi-Guo, Jin Jian, Wu Zhong-Kang. Measurement of optically induced refractive index damage in lithium niobate doped with different concentrations of MgO[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1980, **70**(6): 631
- 11 Jingjun Xu, Guangyin Zhang, Feifei Li *et al.*. Enhancement of ultraviolet photorefractive effect in highly magnesium doped lithium niobate crystals[J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(2): 129~131
- 12 Guoquan Zhang, Yasuo Tomita. Broadband absorption changes and sensitization of near-infrared photorefractivity induced by ultraviolet light in  $LiNbO_3:Mg$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(7): 4177~4180
- 13 Guoquan Zhang, Yasuo Tomita. Ultraviolet-light-induced nearinfrared photorefractivity and two-color holography in highly Mg-doped  $LiNbO_3$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(12): 9456~9459
- 14 Guoquan Zhang, Steven Sunarno, Mitsumari Hoshi *et al.*. Characterization of two-color holography performance in reduced  $LiNbO_3:In$  [J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(29): 5248~5252
- 15 N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima. Defect structure model of MgO-doped  $LiNbO_3$  [J]. *J. Solid Stat. Chem.*, 1995, **118**: 148~152
- 16 Albrecht Winnacker, Roger M. Macfarlane, Yasunori Furukawa *et al.*. Two-color photorefractive effect in Mg-doped lithium niobate[J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(23): 4891~4896
- 17 Kong Yongfa, Li Bing, Chen Yunlin *et al.*. Study on the micro-mechanism of Mg-doped lithium niobate crystals against photorefractive[J]. *J. Infrared. Millim. Waves*, 2003, **22**(1): 40~44 (in Chinese)  
孔勇发,李兵,陈云琳等. 掺镁铌酸锂晶体抗光折变微观机理研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2003, **22**(1): 40~44
- 18 O. F. Schirmer, O. Thiemann, M. Wohlecke. Defects in  $LiNbO_3$ -I. Experimental aspects[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, **52**(1): 185~200