

Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体全息存储性能研究*

郭亚军¹ 张 建² 刘彩霞² 刘 波² 徐玉恒²

(1 哈尔滨工程大学化工学院, 哈尔滨 150001)

(2 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要 以提拉法生长 Zn(1mol%):Fe:LiNbO₃, Zn(4mol%):Fe:LiNbO₃, Zn(7mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体. Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体随着 Zn²⁺ 浓度的增加, 抗光致散射能力增加, Zn(7mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力比 Fe:LiNbO₃ 晶体提高两个数量级以上. 测试了 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体衍射效率、响应时间. 以 Zn(7mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体作为存储元件, Zn(4mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体作为位相共轭镜, 进行全息关联存储试验. 试验结果显示成像质量好、图像清晰完整、噪音小等优点. 研究了 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体全息存储性能增强的机理. Zn(4mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体具有全息存储性能最佳的综合指标.

关键词 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体; 存储性能; 阈值浓度
中图分类号 O734 **文献标识码** A

0 引言

铌酸锂(LiNbO₃, LN)晶体具有电光, 声光和非线性光学效应. 在激光技术、集成光学、全息存储等领域有着重要的应用. 为了提高 LiNbO₃ 晶体的光折变性能, 掺入光折变敏感杂质 Fe^[1], 提高了 LiNbO₃ 晶体的光折变性能. 在晶体中掺进抗光折变杂质 Zn²⁺, 提高 LiNbO₃ 晶体抗光折变能力(抗光致散射能力)^[2]. Fe:LiNbO₃ 晶体在全息存储中是广泛应用的晶体材料之一. 但是它存在两个缺点:(1)响应时间长;(2)抗光致散射能力低. 我们在 Fe:LiNbO₃ 中掺进不同浓度的 Zn²⁺ 生长双掺 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体. Zn(7mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力比 Fe:LiNbO₃ 晶体提高二个数量级以上, 响应速度提高 4~5 倍. 通过抗光致散射能力的测试, 确定 Zn²⁺ 在 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体中的阈值浓度. Zn²⁺ 的加入能提高 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力和响应速度. 因此, 需选择一个合适的 Zn²⁺ 浓度, 使 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体具有最佳的光折变性能的综合指标.

1 实验

1.1 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体的生长

生长晶体原料为: Nb₂O₅ (4N), Li₂CO₃ (4N), ZnO (4N), Fe₂O₃ (光谱纯). 采用提拉技术生长 Zn(1mol%):Fe(0.03%):LiNbO₃ (1[#]), Zn(4mol%):

Fe(0.03%):LiNbO₃ (2[#]), Zn(7mol%):Fe(0.03%):LiNbO₃ (3[#]). 晶体生长的工艺参数为: 轴向温度梯度为 40~50℃/cm. 晶体生长速度 1[#] 晶体为 3mm/h, 2[#] 晶体为 2 mm/h, 3[#] 晶体为 1 mm/h. 晶体旋转速度为 15 rpm~25 rpm. 生长晶体的尺寸为 $\Phi 30 \times 40$ mm³. 极化温度为 1200℃, 极化电流密度为 5 mA/cm². 晶体样品尺寸 10 mm × 3 mm × 10 mm(xyz).

1.2 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力的测试

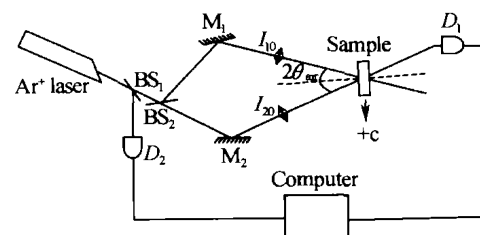
采用透射光斑变形法测试 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力^[3]. 由 Ar⁺ 离子激光器发出的波长为 488 nm 的激光, 经光阑和凸透镜, 聚焦于透镜焦点处的晶体上, 透射光斑在观察屏上接收. 调节激光器的输出功率, 观察透射光斑的形状. 当激光功率密度逐渐增大到某一值时, 晶体内部产生光致散射, 此时透射光斑沿晶体 C 轴拉长, 发生畸变.

1.3 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体光折变性能测试^[4]

采用二波耦合光路测试 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体的衍射效率, 响应时间.

1.3.1 二波耦合衍射效率的测试

衍射效率是全息存储介质的重要指标之一. 衍射效率的测试装置如图 1 所示.



M₁, M₂: mirrors; BS₁, BS₂: beam splitters; D₁, D₂: detectors; I₁₀: reference light; I₂₀: signal light

图 1 实验光路图
Fig. 1 Experimental setup

*国家重大基础研究项目 973 资助(G19990330)、国家 863 高新技术计划项目资助(2001AA31304)
Tel: 0451-86413551 Email: xuyuheng@hit.edu.cn
收稿日期: 2003-10-29

当两束光以 2θ 角通过光折变晶体,在晶体中形成折射率光栅. 这时挡住其中一束光,则可测出另一束光的衍射效率. 衍射效率定义为衍射光强与光栅不存在时透射光强之比. 设光束 I_{20} 的透射光强为 I_2 , 其衍射光强为 I'_2 , 则衍射效率 $\eta = I'_2/I_2 \times 100\%$. 以 Ar⁺ 激光器作光源,波长 $\lambda = 488 \text{ nm}$, 偏振方向在入射平面内. 晶片厚度 $\delta = 3 \text{ mm}$, 泵浦光束直径 $D = 3 \text{ mm}$, 信号光束直径 $d = 1 \text{ mm}$, $I_{10} = I_{20} = 1.07 \text{ W/cm}^2$. 当 $2\theta = 11.5^\circ$ 时测得晶体最大衍射效率 η_0 如表 1 所示.

表 1 晶体的光折变性能

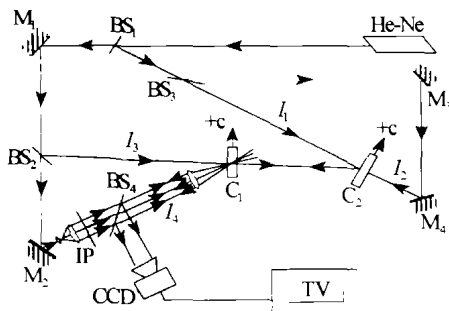
晶体	$\eta_0 / (\%)$	τ / s
Zn(1mol%):Fe:LN	65	92
Zn(4mol%):Fe:LN	58	62
Zn(7mol%):Fe:LN	42	38
Fe:LN	76	180

1.3.2 响应时间

晶体记录折射率光栅的响应时间 τ 为:从开始记录到衍射效率达到最大值 η_0 的 $(1 - e^{-1})$ 所需的时间. 测试 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体的响应时间如表 1 所示.

1.3.3 全息关联存储实验

全息关联存储器实验光路如图 2.



M: reflect mirror, BS: beam splitter, IP: input plane, C₁: record crystal, C₂: phase conjugate mirror

图 2 全息关联存储实验光路图

Fig. 2 Schematic diagram of holographic associative memory

采用 He-Ne 激光器做照明光源, 输出波长 632.8 nm, 输出功率为 30 mW. 采用 Zn(7mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体作为存储元件. Zn(4mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体作为位相共轭镜, 提供反馈, 取阈和增益. 从 He-Ne 激光器发出的光束经分束器, 分成全息存储的参考光 I_3 和物光 I_4 , 二者之间夹角为 14.5° .

2 结果和讨论

2.1 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力测试结果

把透射光斑开始变形时的激光功率密度定义为晶体抗光致散射能力, 测试结果如表 2 所示. Zn(7mol%):Fe:LN 晶体抗光致散射能力比 Fe:LN 晶体提高二个数量级以上, Zn(1mol%):Fe:LN 和

Zn(4mol%):Fe:LN 晶体抗光致散射能力比 Fe:LN 晶体提高一个数量级以上. Zn(7mol%):Fe:LN 晶体中 Zn²⁺ 浓度达到或超过阈值浓度.

表 2 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力 R

Crystals	Zn(1mol%): Fe:LN	Zn(4mol%): Fe:LN	Zn(7mol%): Fe:LN	Fe:LN
R(W/cm ²)	3.1×10^2	9.2×10^2	5.4×10^3	1.8×10

2.2 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体光折变性能测试结果

Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体衍射效率 η , 响应时间 τ 和测试结果如表 2. 在 Fe:LiNbO₃ 中掺进 Zn²⁺ 生长 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体, 随 Zn²⁺ 浓度增加, 响应速度增加. Zn(1mol%):Fe:LN 响应速度是 Fe:LiNbO₃ 的二倍, Zn(4mol%):Fe:LN 是 Fe:LiNbO₃ 的三倍, Zn(7mol%):Fe:LN 是 Fe:LiNbO₃ 的四倍, 但衍射效率随着 Zn²⁺ 浓度增加顺次下降.

2.3 全息关联存储实验结果

在物光 I_4 上加载图像信息见图 3(a), 并将此图像信息记录在 Zn(7mol%):Fe:LiNbO₃ 中, 记录时间为 60 s. 另外从 He-Ne 激光器分出的两束共线反向传播的相干光 I_1 和 I_2 , 构成了四波混频位相共轭镜 (Zn(4mol%):Fe:LiNbO₃) 的泵浦光, $I_1 = 1.8 \text{ mW}$, $I_2 = 1.4 \text{ mW}$.



(a)Input image (b)Input addressing image (c)Read-out image

图 3 关联存储实验结果

Fig. 3 Experiment of associative memory

记录物光 I_4 的衍射光此时充当四波混频的信号光, 与 I_1 成一定夹角入射在 Zn(4mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体上, 产生的位相共轭光沿原路返回, 反向读出记录在介质中的全息图. 此时在输入面上以原物的 50% 信息寻址见图 3(b), 在输出面上得到关联输出的完整图像见图 3(c).

3 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体光折变效应机理研究

光折变效应是指电光材料在空间调制光强和非均匀光强的辐照下, 发生相应变化的效应. 同成分 LiNbO₃ 晶体 Li/Nb = 0.946 < 1, 即晶体中缺锂而富铌. 在 LiNbO₃ 晶体中存在锂空位缺陷, 锂空位带负电荷. 为了保持晶体的电中性, 进行电荷补偿. 一部分 Nb⁵⁺ 移到锂位, 形成反位铌 (Nb_{Li}⁴⁺) 缺陷^[5]. 在适当波长光的辐照下, 反位铌 (Nb_{Li}⁴⁺) 参与光折变效应的电荷输运过程. 在 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体中, 铁是光折变敏感杂质, 它以 Fe²⁺ (施主) 和 Fe³⁺ (受主)

形式存在,形成一个光折变敏感中心参与光折变效应的电荷输运过程,使 LiNbO₃ 晶体光折变性能大为增强. 衍射效率增加,抗光致散射能力和响应速度降低. 在 Fe:LiNbO₃ 晶体中掺入抗光折变离子是用光折变不敏感的缺陷中心(如 Zn²⁺)来替代光折变敏感中心,如 Nb_L⁴⁺/Nb_L⁵⁺ 和 Fe²⁺/Fe³⁺. Zn²⁺ 作为抗光折变离子,它本身不参与光折变效应的载流子输运过程. Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体光折变性能减弱,抗光致散射能力和响应速度增强. 当 Zn²⁺ 浓度达到阈值浓度, Zn²⁺ 几乎完全取代 Nb_L⁴⁺, 部分取代 Nb_L⁵⁺. 使大部分占据锂位的铁离子,离开锂位占据铌位. 占据铌位的 Fe³⁺, 以 Fe_{Nb}²⁺ 形式存在,由于它显负电性,俘获电子的能力减弱,因此 Fe³⁺ 的电子俘获截面减小,导致晶体的光电导明显增大. 由于两个光折变敏感中心的消失或减弱, Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体光折变性能下降,抗光折变能力增强. 由光电导和响应时间的近似关系 $\tau_e \approx \epsilon\epsilon_0 / (4\pi\sigma_{ph})$, 当光电导增大时,响应时间缩短^[6].

4 结论

Fe:LiNbO₃ 晶体是优良的全息存储光折变晶体材料之一. 它具有记录保存时间长,衍射效率高优点,但存在抗光致散射能力低,响应时间长的缺点. 在 Fe:LiNbO₃ 晶体中掺进不同浓度的 Zn²⁺, 生长 Zn(1 mol%):Fe:LiNbO₃, Zn(4 mol%):Fe:LiNbO₃, Zn(7 mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体. 随着 Zn²⁺ 浓度增加,晶体抗光致散射能力和响应速度增加,但衍射效率下降. 测试晶体抗光致散射能力, Zn(7 mol%):Fe:

LiNbO₃ 晶体抗光致散射能力比 Fe:LiNbO₃ 晶体提高二个数量级以上,该晶体中 Zn²⁺ 浓度已达到或超过阈值浓度. 以 Zn(7 mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体作为存储元件, Zn(4 mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体作为位相共轭镜实现了四波混频位相共轭镜的关联存储器实验,该存储器图像清晰完整,噪音小. 实验结果表明 Zn(4 mol%):Fe:LiNbO₃ 晶体具有优良的光折变全息存储的综合指标. 以锂空位模型研究了 Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体光折变性能的机理.

参考文献

- 1 Buse K, Jermann F, Kratzig E. Two-step photorefractive Hologram Recording in LiNbO₃:Fe. *Ferroelectrics*, 1993, **141** (2): 197 ~ 205
- 2 Vork T R, Pryalkin V I, Rubinina V M. Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal. *Opt Lett*, 1990, **15** (18): 996 ~ 998
- 3 李铭华, 孙尚文, 徐玉恒. Zn:LiNbO₃ 晶体倍频性能的研究. *光学学报*, 1997, **17** (4): 430 ~ 433
Li M H, Sun S W, Xu Y H. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17** (4): 430 ~ 433
- 4 王锐, 徐衍岭, 韦永德. Mg²⁺ 对 Fe:LiNbO₃ 晶体光折变响应时间的影响. *光子学报*, 2001, **30** (11): 1307 ~ 1309
Wang R, Xu Y L, Wei Y D. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30** (11): 1307 ~ 1309
- 5 Volk T, Rubinina N, Wohlecke M. Optical-damage-resistance impurities in lithium niobate. *J Opt Soc Am B*, 1994, **11** (9): 1681 ~ 1687
- 6 Greson R, Kirchhoff J F, Halliburton L E, et al. Photoconductivity parameters in lithium Niobate. *J Appl Phys*, 1986, **60** (10): 3553 ~ 3557

Holographic Storage Properties of Zn:Fe:LiNbO₃ Crystals

Guo Yajun¹, Zhang Jian², Liu Caixia², Liu Bo², Xu Yuheng²

¹ School of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001

² Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Received date: 2003-10-29

Abstract Zn(1 mol%):Fe:LiNbO₃, Zn(4 mol%):Fe:LiNbO₃, Zn(7 mol%):Fe:LiNbO₃ crystals were grown by the Czochralski method. In Zn:Fe:LN crystals, with the increasing of the doped concentration of Zn²⁺, the photo scattering resistance ability increased. The photo scattering resistance ability of Zn(7 mol%):Fe:LN is over two orders of magnitude higher than that of Fe:LN. Measurement of the diffraction efficiency and the response time of Zn:Fe:LN crystals were performed. The holographic associated storage experiment were carried on by using Zn(7 mol%):Fe:LN as a storage element and Zn(4 mol%):Fe:LN as a phase conjugate mirror. The high quality, clear, integrated and low-noise pictures were obtained. The mechanism of holographic storage of Zn:Fe:LN crystals were investigated. Zn(4 mol%):Fe:LN has the best quality in the holographic storage.

Keywords Zn:Fe:LN crystal; Storage property; Threshold value



Guo Yajun was born in 1963. He received his B. S. from Dalian Institute of Technology in 1985. He is presently an associate professor and subdecanal of College Chemical Engineering of Harbin Engineering University.