

双掺杂近化学计量比铌酸锂晶体的全息光学特性研究*

贾宝申¹, 何焰蓝², 赵业权^{1,†}, 申岩¹

(1 哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150001)

(2 国防科技大学 物理系, 长沙 410073)

摘 要:在 LiNbO_3 中掺入 0.2 mol% MnO 和 0.1 mol% Fe_2O_3 , 采用顶部籽晶法生长了双掺杂近化学计量比铌酸锂晶体. 紫外吸收测试结果表明, 晶体成分趋近于化学计量比. 采用二波耦合光路测试了晶体的光折变性能. 晶体的指数增益系数达到 28 cm^{-1} , 衍射效率为 68.3%, 响应时间为亚秒级. 利用晶体进行了体全息存储实验, 实验结果显示, 双掺杂近化学计量比晶体的图像存储质量明显好于相同掺杂的同成分晶体, 记录速度较同成分晶体提高了二个数量级.

关键词: 铌酸锂; 双掺杂; 近化学计量比; 光学性质

中图分类号: O782.9

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)02-352-4

0 引言

LiNbO_3 (LN) 晶体具有易于生长和掺杂修饰、尺寸大、物理化学性能稳定等许多优良的光学特性^[1], 是一种在工业上得到广泛应用的多功能晶体^[2-4]. 尤其是 LN 晶体强的光折变效应, 记录全息的可擦除重写性及体全息光栅良好的波长和角度选择性, 使其被广泛应用于高密度光信息存储等领域. 过渡金属离子的掺入可以改变其全息记录的灵敏度和动态范围. Staebler 等人将杂质 Mn 掺入 Fe:LN 晶体中以提高灵敏度, 同时观察到 Mn:Fe:LN 的光色效应^[5]. Buse 等^[6]提出了一种双中心、双色光的非挥发性全息存储技术. 该技术以其原理简单、易于实现、全光性、实时实地性等优点迅速得到了研究者的广泛关注. 合理地设计记录/擦除时间, 在双掺杂 LN 晶体中实现角度复用, 通过在晶体中有选择性地记录上局域体全息元件或功能元件, 有望实现光学三维集成^[7-8].

通常的商用 LN 晶体是从一致共熔融组分中采用提拉法生长出来的, 晶体中存在许多本征缺陷, 如锂空位、反位铌等. 造成载流子陷阱多, 空间电荷容易被捕获, 从而导致光电导小, 光存储写入速度慢. 在大规模存储复用过程中, 写入一幅图像时, 易于擦除已存入的图像, 同时写入时间长、易形成光损伤, 对大规模存储十分不利^[9]. 本文采用顶部籽晶法生长了掺杂 Mn、Fe 的近化学计量比铌酸锂晶体 (Mn:Fe:SLN), 测试了晶体的光折变性能, 并利用晶体进行了体全息存储实验.

1 实验

以纯度为 4 个 N 的 K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 为原料, 按 11.2 mol% : 48.6 mol% : 51.4 mol% 的比例进行研磨混合. 装于 $\varnothing 140 \text{ mm} \times 140 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的铂金坩锅中, 放入马福炉中, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 4 h, 使 K_2CO_3 和 Li_2CO_3 中 CO_2 分解出去, 然后升温到 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h, 使之充分反应成多晶粉料. 采用控温准确度为 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 计算机温度控制系统, 利用自己开发的温度控制程序进行晶体生长. 将烧结好的原料装入坩锅中, 利用感应加热, 直到原料熔化, 保温 4 h, 然后进行晶体生长. 生长晶体采用的拉速为 0.2 mm , 转速为 20 rad/min . 生长过程约 4d, 生长出的晶体尺寸约为 $\varphi 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, 如图 1. 采用 Czochralski 法生长了相同掺杂的同成分晶体.

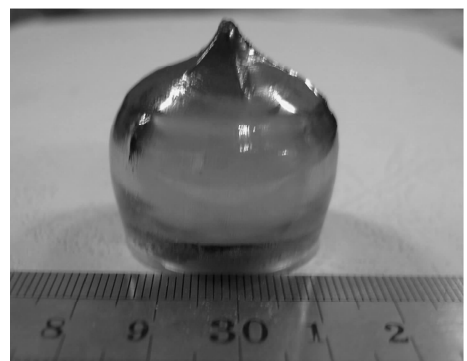


图 1 双掺杂近化学计量比铌酸锂晶体

Fig. 1 As grown near stoichiometric Mn:Fe:SLN crystal

生长的近化学计量比晶体为单畴结构, 无需极化; 对同成分的晶体进行极化. 晶体试样采用 y 轴切割并抛光, 尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$.

用 TU-1901 型吸收光谱仪试样在近紫外区的吸收光谱, 测定 Mn:Fe:SLN 的基础吸收边. 采用二波耦合光路测定了晶体的光折变性能, 包括指数增

* 中国工程物理研究院科研基金(10676038)资助

† Tel: 0451-86417509 Email: zhaoyq@hit.edu.cn

收稿日期: 2007-09-07

益系数,衍射效率和响应时间.利用生长的双掺杂近化学计量比晶体与相同掺杂同成分晶体进行了体全息存储实验.

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱分析

图 2 为 Mn : Fe : SLN 的紫外吸收光谱.吸收

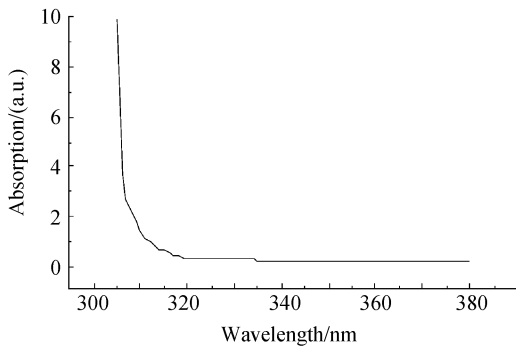


图 2 双掺杂近化学计量比铌酸锂晶体吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of Mn : Fe : SLN crystal

光谱的纵坐标为吸光度 A ,它与吸收系数 α 关系为

$$A = 0.4343 \times \alpha \times L \quad (1)$$

$L = 0.15 \text{ cm}$ 为晶片厚度, α 取值 15 cm^{-1} , 则 A 的值为 0.98.

双掺杂近化学计量比铌酸锂晶体的吸收边位置为 311 nm ($\alpha = 15 \text{ cm}^{-1}$), 根据 Wohlecke 等^[10] 总结的经验公式

$$\lambda = 321.9 - 1.579X - 5.745X^2 \quad (2)$$

式中: $X = x(\text{Li}) - 48.38$, $x(\text{Li})$ 为 LiNbO_3 中 Li 所占的摩尔分数.

把 $\lambda = 311 \text{ nm}$ 代入式(2), 计算得出 $X = 1.25$, 则 Li 的含量为 49.63%, 接近于化学计量比.

2.2 晶体的光折变性能

采用图 3 的二波耦合光路测试晶体的光折变性能.

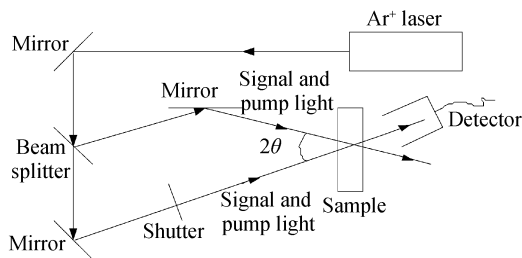


图 3 二波耦合光路

Fig. 3 Scheme of two-wave coupling experiment set-up

指数增益系数是晶体在信息存储过程中,把强的泵浦光能量转移到信号光中的体现.较大的增益系数可以使信号光有较大的放大倍数,信号光再现时变得更清晰,且有较大的衍射效率,所以指数增益系数是衡量光折变效应的重要指标之一.指数增益系数的计算公式为

$$\Gamma = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I'_S I_R}{I_S I'_R} \right) \quad (3)$$

式中: d 为晶片厚度, I'_S, I'_R 与 I_S, I_R 分别是信号光和泵浦光耦合与没有耦合时的透过光强.

晶体的衍射效率定义为

$$\eta = \frac{I_d}{I_d + I_t} \quad (4)$$

式中: I_d 和 I_t 分别是信号光的衍射与透过光强.

晶体的响应时间定义为从入射光开始照射到衍射效率达到最大值的 $(1 - e^{-1})$ 所需要的时间.图 3 采用 Ar^+ 激光器 (514.5 nm) 作为光源,信号光强 $I_{10} =$ 泵浦光强 $I_{20} = 1 \text{ W/cm}^2$.表 1 列出了 Mn : Fe : SLN 和 Mn : Fe : CLN 的二波耦合实验结果.

表 1 晶体的光折变参量

样品	Mn : Fe : SLN	Mn : Fe : CLN
增益系数/ cm^{-1}	25	18
衍射效率/(%)	68.3	60
响应时间/s	0.7	80

由表 1 可以看出, Mn : Fe : SLN 的衍射效率和增益系数较 Mn : Fe : CLN 有了很大的提高,响应速度提高了两个数量级;与 Fe : SLN 相比,增益系数基本相同,而响应速度提高了 60% 以上^[10].

近化学计量比晶体的本征缺陷减少,这样载流子在迁移的时候陷阱较少,迁移的速度较快,于是响应时间减小,光折变灵敏度提高^[11].

2.3 体全息存储实验

在 LN 晶体中同时掺入杂质 Mn 和 Fe 分别作为深中心和浅中心,采用长波长光和短波长光分别作为记录光和敏化光.在记录时采用双红光记录,同时加紫外光敏化;在读出时只采用单一红光读出.充分读出后,浅中心的电子被转移到深中心中,从而浅陷阱中的电子光栅被擦除,深陷阱中的电子光栅被部分擦除,由于深陷阱中的电子对红光不敏感,因而实现了电子光栅被固定在深陷阱中的非挥发性全息存储.

实验采用 75 W 的球形超高压汞灯,用透紫外的滤光片滤光后经汇聚透镜聚焦作为无偏振的紫外光光源(波长 365 nm , 光强 20 mW/cm^2). 35 mW 的连续波和 He-Ne 激光器(波长 633 nm) 用于全息记录.激光由分束器分为强度相等的两束(每束光光的强度为 300 mW/cm^2 , 寻常偏振),分别经平面镜反射后对称地入射到晶体上,入射角为 15° .记录阶段,用干涉调制的红光和均匀紫外光同时照射晶体,在深、浅陷阱中心记录全息光栅.分别采用 Mn : Fe : SLN 和 Mn : Fe : CLN 为存储载体进行存储实验.实验装置如图 4.图 5 为 Mn : Fe : CLN 和 Mn : Fe : SLN 的图像存储效果图.

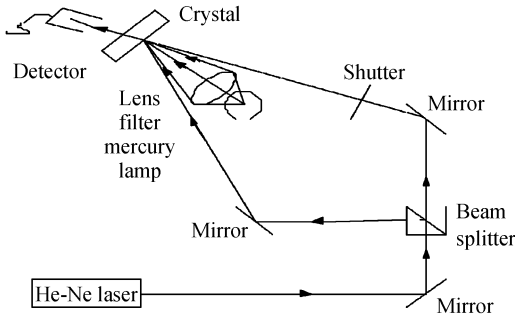


图4 双掺杂全息纪录实验装置图

Fig.4 Experimental setup of co-doped holographic recording

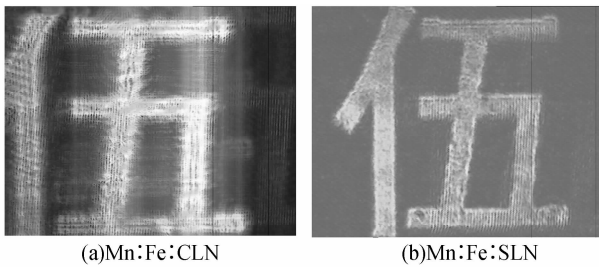


图5 Mn:Fe:CLN和Mn:Fe:SLN晶体的存储图

Fig.5 Holographic storage photos of Mn:Fe:CLN and Mn:Fe:SLN

图5显示图像的存储质量差异较明显,Mn:Fe:SLN样品存储图像质量较好,噪音光较弱;而Mn:Fe:CLN样品存储图像的噪音光较强.光折变晶体的噪音光是由“扇形”散射光引起的.“扇形”散射光的成因是种子光的放大.当一束光入射到光折变晶体上时,由于晶体的不均匀性,特别是晶体的缺陷,使掺杂离子分布不均,使一部分入射光改变原来的传播方向,从而成为“扇形”散射光的种子光.尽管种子光的能量很小,但光折变材料的增益较大,散射光经过与入射光耦合而被放大,放大后的光强可能很强.同成分晶体中的固有缺陷较多,因而图像存储的噪音光较强.

全息存储实验结果还显示,Mn:Fe:SLN样品的记录速度比Mn:Fe:CLN提高了二个数量级.由于近化学计量比晶体的本征缺陷减少,这样载流子在迁移的时候陷阱较少,迁移的速度较快,于是响应时间减小,光折变灵敏度提高,全息存储的速度变快.

3 结论

采用顶部籽晶法生长了双掺杂近化学计量比铌酸锂晶体,紫外吸收光谱表明其化学成分接近于化学计量比.晶体的光折变性能较相同掺杂的同成分晶体有了较大提高.利用生长的晶体进行体全息存储实验,结果显示,Mn:Fe:SLN样品存储图像质量明显好于Mn:Fe:CLN样品,且记录速度提高了二个数量级.Mn:Fe:SLN有望成为一种高效

率的非挥发全息存储材料.

参考文献

- [1] CHEN F S, LAMACCHIA J T, FRANCER D B. Holographic storage in lithium niobate[J]. *Appl Phys*, 1968, **13**(7): 223-224.
- [2] GAO Zhi-hui, GAN Qing-yun, WAN Jun-kang. The optimization and design of ultra-broad-bandwidth LiNbO₃ electro-optic modulator with a new structure [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(3): 365-368. 高致慧,甘庆云,万俊康. 新型结构超宽带 LiNbO₃ 电光调制器的优化设计[J]. 光子学报, 2005, **34**(3): 365-368.
- [3] GUO Ya-jun, ZHANG Jian, LIU Cai-xia, et al. Holographic storage properties of Zn:Fe:LiNbO₃ crystals[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5): 570-572. 郭亚军,张健,刘彩霞,等. Zn:Fe:LiNbO₃ 晶体全息存储性能研究[J]. 光子学报, 2004, **33**(5): 570-572.
- [4] ZHOU Yu-xiang, ZHENG Wei, LIU Cai-xia, et al. Growth of Mg:Fe:LiNbO₃ crystal and optics of properties[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5): 577-580. 周玉祥,郑威,刘彩霞,等. Mg:Fe:LiNbO₃ 晶体的生长及光学性能研究[J]. 光子学报, 2004, **33**(5): 577-580.
- [5] STABLE D L, PHILIPS W. Hologram storage in photochromic LiNbO₃[J]. *Appl Phys Lett*, 1974, **24**(6): 268-270.
- [6] BUSE K, ADIBI A, PSALTIS D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals[J]. *Nature*, 1998, **393**(18): 665-668.
- [7] REN Li-yong, LIU Li-ren, LIU De-an. Effect of microcosmic optical parameters of doubly doped LiNbO₃ on diffraction efficiency[J]. *Acta Optical Sinica*, 2004, **24**(7): 941-946. 任立勇,刘立人,刘德安. 双掺杂 LiNbO₃ 微观光学参量对衍射效率的影响[J]. 光学学报, 2004, **24**(7): 941-946.
- [8] ZHENG Wei, WANG Feng-chun, XU Yu-heng. Growth and structure of near-stoichiometric lithium niobate crystal[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(11): 1367-1370. 郑威,王凤春,徐玉恒. 近化学计量比铌酸锂晶体的生长及其结构[J]. 硅酸盐学报, 2004, **32**(11): 1367-1370.
- [9] WOHLECKE, CORRADIG, BETZLER K. Optical methods to characterize the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals[J]. *Appl Phys B*, 1996, **63**: 323-330.
- [10] ZHOU Yu-xiang, LIU Cai-xia, WANG Rui. Growth and optical properties of near-stoichiometric Fe:LiNbO₃ crystals [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, **31**(5): 454-457. 周玉祥,刘彩霞,王锐. 掺铁近化学计量比铌酸锂晶体的生长及其光学性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, **31**(5): 454-457.
- [11] ZHENG Wei, ZHANG Nai-dong, WANG Rui, et al. Study on optical properties of Zn:Nd:LiNbO₃ laser single crystal [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2002, **30**(6): 786-788. 郑威,张乃东,王锐,等. 双掺铕铌酸锂激光晶体光学特性的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, **30**(6): 786-788.

Optical Properties of Co-doped Stoichiometric Lithium Niobate

JIA Bao-shen¹, HE Yan-lan², ZHAO Ye-quan¹, SHEN Yan¹

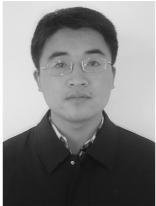
(1 School of Astronautic, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2 Department of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Received date: 2007-09-07

Abstract: Optical quality near stoichiometric lithium niobate doped with Fe_2O_3 and MnO was grown by top-seed solution method. The results of UV absorption indicate that the ratio of $n(\text{Li})/n(\text{Nb})$ is close to stoichiometric. The exponential gain coefficient, diffraction efficiency and response time were measured by tow wave coupling light. The results show that the exponential gain coefficient and diffraction efficiency of near stoichiometric crystal reach to 25 cm^{-1} and 68.3%, respectively, while response time is less than 1 second. Holographic storage experiment was carried out using the grown crystal. The results indicate that the quality of image storage is much batter than that of congruent crystal with the same dopants, and the recording speed is three times faster than that of congruent crystal.

Key words: Lithium niobate; Co-doped; Stoichiometric; Optical properties



JIA Bao-shen was born in 1980. He received the M. E. degree in 2006. Now he is a Ph. D. degree candidate, and his research interests focus on nonlinear optical material and elements.