

文章编号:1004-4213(2010)07-1253-4

锂铌比对钆铁铌酸锂晶体全息存储性能的影响*

高丽玮,孟庆鑫[†],石宏新,孙秀冬

(哈尔滨工业大学 物理系,哈尔滨 150001)

摘要:以掺杂 4 mol% Hf⁴⁺ 的 LiNbO₃:Fe:Hf 系列晶体([Li]/[Nb]比变化)为研究对象,研究了系列晶体的可见吸收光谱,在 632.8nm 的写入光下晶体的衍射效率、灵敏度和抗光散射能力在不同 [Li]/[Nb] 下的变化规律. 研究发现 Hf⁴⁺ 的浓度达到阈值浓度后,随着 [Li]/[Nb] 比的增大,晶体的可见吸收边会发生红移,而且晶格中 [Fe²⁺]/[Fe³⁺] 也会增加,这就导致随着 [Li]/[Nb] 比的增加,样品的衍射效率逐渐减小,写入时间缩短,灵敏度增大. 同时,在晶体中,随着 [Li]/[Nb] 的增大,陷阱中心 Fe_{Li}²⁺ 数量增大会使得晶体抗光散射能力减弱.

关键词:钆铁铌酸锂; 阈值浓度; 锂铌比变化

中图分类号: O438; O734

文献标识码: A

doi: 10. 3788/gzxb20103907. 1253

0 引言

近年来,铌酸锂(LiNbO₃)晶体作为一种重要的人工合成多功能电光晶体已经成为全息存储介质中的重要一员. 在铌酸锂晶体中掺入光折变敏感离子 Fe^{2+/3+},可以有效地提高晶体的动态范围和灵敏度. 同时,Fe^{2+/3+} 的掺杂在提高铌酸锂的光折变性能的同时,也导致散射噪声的增加,这将降低再现图像的信噪比. 人们发现在 Fe:LiNbO₃ 晶体内掺入抗光散射离子(如 Mg²⁺、Zn²⁺、In³⁺、Sc³⁺ 等)可以有效地抑制晶体的散射噪声^[1]. 但是,抗光散射离子的掺杂在提高晶体的抗光散射能力和灵敏度的同时,也会减小 Fe:LiNbO₃ 晶体的折射率调制度和动态范围. 2004 年, Kokanyan 等人发现在同成分纯铌酸锂中掺入 4 mol% 钆(Hf)离子后,晶体的抗光散射能力与同成分掺 6 mol% 镁的铌酸锂晶体相当,为抗光散射家族中增添了一个四价成员^[2]. 孔勇发等人发现,在同成分双掺钆铁铌酸锂晶体中,当钆离子的浓度大于其阈值浓度(4 mol%)时,铁离子仍然占据锂位,因此,该晶体在响应速度和灵敏度提高的同时,衍射效率并没有降低^[3-4],同时晶体的散射噪声也得到了有效地抑制. 钆铁铌酸锂晶体的这一特点,使其更适合于全息存储领域的应用. 2007 年, Liu 等人研究掺钆浓度较低的情况下, LiNbO₃:Fe:Hf 晶体光折变性能随 [Li]/[Nb] 比的变化规律^[5]. 结果表明,在 514 nm 下,钆的掺杂浓度为 2 mol% 时,随

着熔融体中 [Li]/[Nb] 比的增加, LiNbO₃:Fe:Hf 晶体的抗光散射能力增强,指数增益有效载流子浓度也增大.

本文由于晶体中 Hf⁴⁺ 的掺杂浓度已经超过其阈值浓度,在实验中发现了不同于文献[5]的实验规律.

1 LiNbO₃:Fe:Hf 晶体的紫外-可见吸收光谱

实验中所用的样品为不同 [Li]/[Nb] 比的双掺 LiNbO₃:Fe:Hf 晶体,所有样品中包含 Fe₂O₃ 浓度均为 0.03wt%, HfO₂ 的浓度为 4 mol%. 样品在熔融态的 [Li]/[Nb] 比分别为 0.94、1.05、1.20,如表 1. 晶体采用 Czochralski 技术生长,晶片沿 c 轴方向生长, Y 向切割,双面抛光.

表 1 样品的原材料组分(熔融态)

Table 1 Composition of LiNbO₃:Fe:Hf with different Li/Nb ratios(molten state)

Sample	HfO ₂ / (mol%)	[Li]/[Nb]	Fe ₂ O ₃ / (wt%)	Thickness/ mm
Hf094	4	0.94	0.03	2.28
Hf105	4	1.05	0.03	2.28
Hf120	4	1.20	0.03	2.26

本文利用紫外-可见分光光度计测量了样品的吸收光谱,测试波长范围为 300~800 nm,测试结果如图 1. 在吸收光谱测试中得到的是吸光度 A,它与吸收系数的关系为 $A=0.4343 \times \alpha \times d$, 式中 d 是测试样品的厚度,单位是 cm. 本文把光谱中样品的吸收系数为 15 cm⁻¹ 时所对应的波长定义为短波方向的吸收边. 测试结果表明:测试样品的吸收边随着

* 黑龙江省自然科学基金(A2007-07)资助

[†] Tel: 0451-86414130

Email: mengqx@hit.edu.cn

收稿日期: 2009-08-05

修回日期: 2010-03-08

晶体内[Li]/[Nb]比的增加逐渐红移,吸收边分别为 358 nm、363 nm、369 nm. 这与晶体中的缺陷和 Li 空位浓度有关. 晶体中存在 Li 空位(V_{Li^-})和反位铌(Nb_{Li^+})两种本征缺陷,当掺 HfO_2 的浓度达到阈值浓度时, Hf^{4+} 将取代晶格中全部 Nb_{Li^+} 位置,反位铌已经全部被赶回正常 Nb 位. Nb_{Li^+} 被完全取代后,随着[Li]/[Nb]比的增大, Li^+ 的数目会逐渐增多, Hf^{4+} 取代正常的 Nb 位的同时,也会占据正常的 Li 位. 由于 Hf^{4+} 的极化能力要比 Li^+ 强的多,比 Nb^{5+} 略大(Hf^{4+} 为 12/0.1 nm, Nb^{5+} 为 9.28/0.1 nm, Li^+ 为 2.53/0.1 nm)^[6]. 极化能力强的离子进入晶体后,会使得周围离子的电子云变形更大,电子从 O^{2-} 的 2p 轨道到 Nb^{5+} 的 4d 轨道跃迁所需的能量减小,导致吸收边出现红移. 从图中还可以看出,随着[Li]/[Nb]比的增加,晶体在 477 nm (Fe^{2+} 离子引起的特征吸收带(2.6 eV))附近的吸收明显加强,这说明,[Li]/[Nb]的变化将引起晶格中 Fe^{2+} 浓度增大.

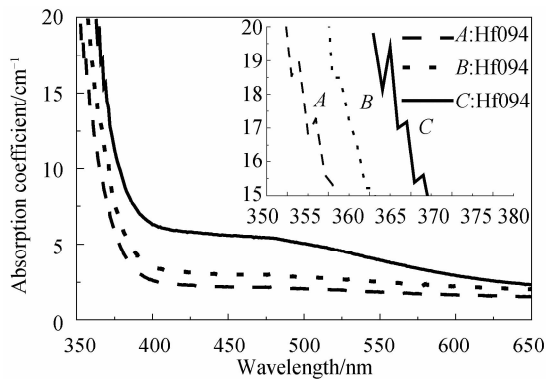


图 1 LiNbO₃:Fe:Hf 系列晶体的紫外-可见吸收光谱
Fig. 1 Ultraviolet-Visible absorption spectra of samples

2 [Li]/[Nb]对晶体全息存储性能的影响

二波耦合实验来测量 LiNbO₃:Fe:Hf 晶体在 632.8 nm 红光下的衍射效率、响应时间和灵敏度,实验光路见图 2. 由激光器发出的光经偏振分光棱镜

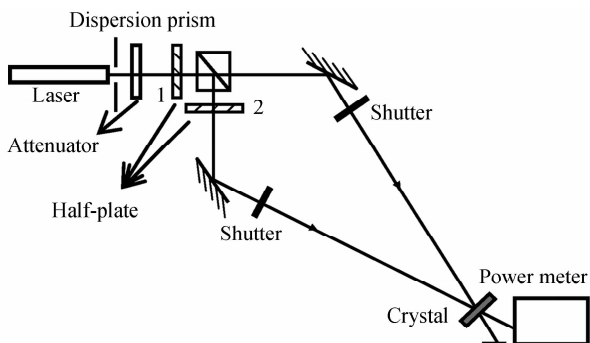


图 2 二波耦合实验光路
Fig. 2 Experimental setup of two-wave coupling

镜分成两束,调节半波片 2 使两束光偏振方向沿晶体 c 轴,两束写入光强为 $I_1 = I_2 = 125 \text{ mW/cm}^2$. 两束光在晶体外的交角为 30° . 利用功率计可以实时记录光栅建立过程中衍射效率随时间的变化趋势.

衍射效率 η 定义为衍射光强和透射光强之和的比值,即 $\eta = I_d / (I_d + I_t)$,其中 I_d 是衍射光强, I_t 是透射光强. 在光栅建立过程中衍射效率随时间变化为 $\sqrt{\eta(t)} = \sqrt{\eta_{\text{sat}}} [1 - \exp(-t/\tau_w)]$,其中 τ_w 为写入时间, η_{sat} 为光栅饱和时的衍射效率. 灵敏度定义 $S = (\frac{d}{dt}\sqrt{\eta}|_{t=0}) / IL \approx \frac{(\sqrt{\eta_{\text{sat}}}/\tau_w)}{(IL)}$,其中 I 和 L 分别代表记录光总强度和晶体厚度,图 3 为写入光栅和光栅擦除过程中各晶体的 $\sqrt{\eta}$ 随时间的变化关系,由此可以得出晶体的一些光折变性能,结果见表 2.

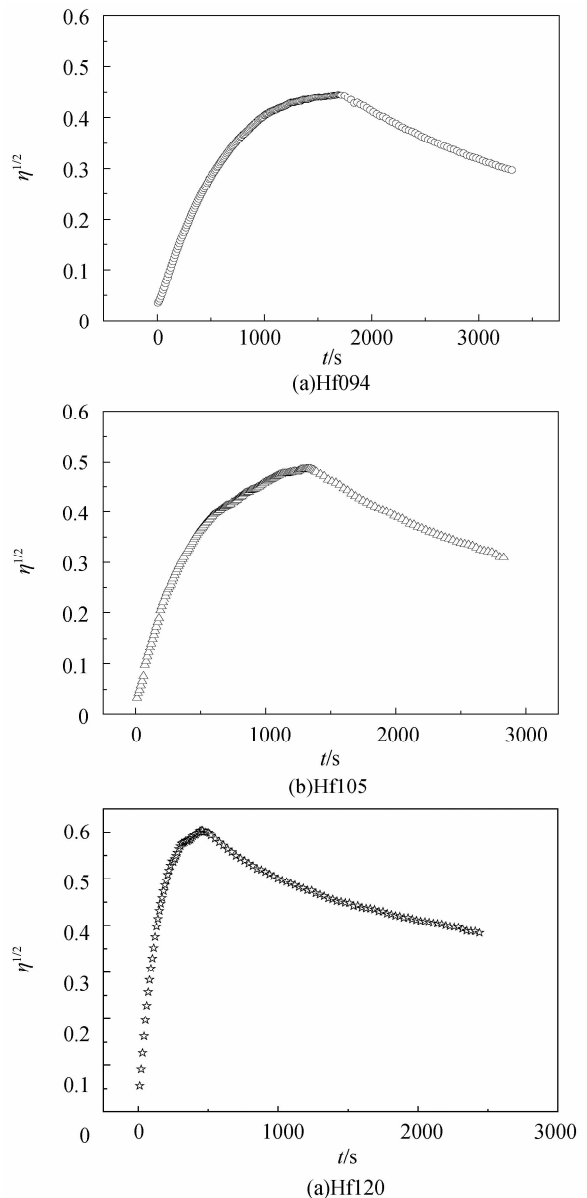


图 3 晶体的写入和擦除曲线
Fig. 3 Recording-erasure curves of different crystals

表 2 LiNbO₃:Fe:Hf 系列晶体的全息存储性能Table 2 Holographic storage properties of LiNbO₃:Fe:Hf

Samples	$\eta_{\text{sat}} / (\%)$	τ_w / s	$S / (\text{cm} \cdot \text{J}^{-1})$
Hf094	54.0	588	0.439
Hf105	36.4	396	0.535
Hf120	23.5	124	1.384

结果表明,随着晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 的增加,样品的衍射效率逐渐减小,写入时间缩短,灵敏度增大.在 LiNbO₃:Fe:Hf 晶体中,Fe^{2+/3+} 作为光折变敏感中心参与光折变效应的电荷输运过程.其中 Fe²⁺ 是施主,Fe³⁺ 为受主,光折变灵敏度与 Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 比率有关,写入时间减小和灵敏度增大都说明晶体中 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比值增加.这一点与吸收光谱得出的结论一致,即: $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 的变化会改变晶格中 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 比值.

3 测定晶体的抗光散射能力

实验采用光斑畸变法测试材料的抗光散射能力.实验中光源为 He-Ne 激光器(632.8 nm),采用的透镜焦距为 $f = 62.9 \text{ mm}$,晶体前光阑尺寸为 0.15 cm ,如图 4.晶体的抗光散射能力定义 $R = W/S = \pi W d^2 / (\lambda^2 f^2)$,式中 λ 为激光波长, d 为聚焦前光束直径, W 为晶体出现光斑畸变时的激光输出功率.测量结果见表 3.

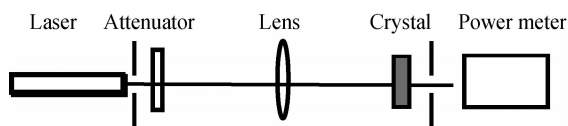


图 4 测量晶体抗光散射能力的实验光路

Fig. 4 Experimental setup for detecting light scattering-resistance ability

文献[5]指出,当 Hf⁴⁺ 的浓度为 2 mol% 时,随着 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 的增大,晶体的抗光散射能力逐渐加强,这是因为当 Hf⁴⁺ 的掺杂浓度小于阈值浓度(4 mol%) 时, $[\text{Li}]$ 的增加会使得晶体中 Li 空位(V_{Li}^-) 和反位铌($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) 数量减少,晶体中缺陷数减少,抗光散射能力增强.

在实验中发现,抗光散射能力变化规律与文献[5] 中明显不同,随着 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 的增大,Hf(4 mol%):Fe(0.03 wt%):LiNbO₃ 晶体抗光散射能力会逐渐减弱.可以认为,当 Hf⁴⁺ 的掺杂浓度达到阈值浓度(4 mol%) 时,同成分铌酸锂晶体中的反位铌($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) 已经被 Hf⁴⁺ 完全取代,在晶体中对散射噪声起主要作用的是 Fe_{Li}²⁺ [7]. 对于同成分 LiNbO₃:Fe:Hf 晶体来说,Hf⁴⁺ 将占据在 Li 位的 Fe³⁺ 挤到 Nb 位,使得陷阱中心 Fe_{Li}²⁺ 数量较少,所以晶体具有较高的抗光散射能力.当 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比超过化学计量比后,在晶体内部又会产生新的本征

缺陷,同时,晶体中 Fe_{Li}²⁺ 数量也会逐渐增加,这些都导致晶体抗光散射能力降低.

表 3 LiNbO₃:Fe:Hf 晶体的抗光散射能力Table 3 Light scattering-resistance ability of LiNbO₃:Fe:Hf

Samples	Doping concentrations			Wave length	Light scattering-resistance ability	
	HfO ₂ / (mol%)	[Li] / [Nb]	Fe ₂ O ₃ / (wt%)	λ / nm	$R \times 10^2 / (w \cdot \text{cm}^{-2})$	Refs.
Hf-1	2	0.94	0.05	514.5	1.2	[5]
Hf-2	2	1.05	0.05	514.5	3.4	[5]
Hf-3	2	1.20	0.05	514.5	6.4	[5]
Hf094	4	0.94	0.03	632.8	54.0	This work
Hf105	4	1.05	0.03	632.8	36.4	This work
Hf120	4	1.20	0.03	632.8	23.5	This work

4 结论

本文分析了掺杂 4 mol% Hf⁴⁺ 的 LiNbO₃:Fe:Hf 系列晶体($[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比变化) 的光折变性能和抗光散射能力.对于同成分 LiNbO₃:Fe:Hf 晶体,Hf⁴⁺ 的阈值浓度为 4 mol%,也就是说当晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.94$ 时,掺入 4 mol% 的 Hf⁴⁺ 就可以完全取代晶格中 Nb_{Li}⁴⁺.当 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比超过化学计量比时,随着 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比的增大,Hf⁴⁺ 取代正常的 Nb 位和 Li 位,因为 Hf⁴⁺ 的极化能力要比 Li⁺ 和 Nb⁵⁺ 强,因此样品的可见吸收边会随着 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比的增大而红移.同时, $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 的增大将引起晶格中 Fe²⁺ 浓度增大,而且陷阱中心 Fe_{Li}²⁺ 的数量也会增加,因此随着 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 的增加,样品的衍射效率减小,写入时间缩短,灵敏度增大,抗光散射能力逐渐减弱.

参考文献

- [1] GUO Ya-jun, ZHANG Jian, LIU Cai-xia, *et al.* Holography storage properties of Zn: Fe: LiNbO₃ crystals [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5): 570-572.
郭亚军, 张建, 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.
- [2] KOKANYAN E P, RAZZARI L, CRISTIANI I, *et al.* Reduced photorefractive in hafnium-doped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **84**(11): 1880-1882.
- [3] LI S Q, LIU S G, KONG Y F, *et al.* Enhanced photorefractive properties of LiNbO₃: Fe crystal by HfO₂ codoping[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**(10): 101126-101129.
- [4] YAN W B, CHEN H J, SHI L H, *et al.* Investigations of the light-induced scattering varied with HfO₂ codoping in LiNbO₃: Fe crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(21): 211108-211110.
- [5] LIU B, LI C, BI J, *et al.* Photorefractive features of non-stoichiometry codoped Hf: Fe: LiNbO₃ single crystals [J]. *Crystal Research and Technology*, 2008, **43**(3): 260-265.
- [6] XU Xiu-lan. Study of growth and performance in hafnium

series doped lithium niobate crystals [D]. Guangzhou: Zhongshan University, 2008; 34-35.
许秀兰. 掺铪系列铌酸锂晶体的制备及其性能分析[D]. 广州: 中山大学, 2008; 34-35.

lithium niobate crystals adoped by Se [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2008; 45-46, 53-54.
桂强. 钽系掺杂铌酸锂晶体生长及全息存储性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2008; 45-46, 53-54.

[7] GUI Qiang. Growth and holographic storage properties of

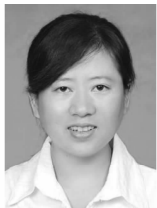
Effect of $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ on the Holographic Storage Properties in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Hf}$ Crystals

GAO Li-wei, MENG Qing-xin, SHI Hong-xin, SUN Xiu-dong

(Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Holographic storage properties and Ultraviolet-Visible absorption spectra of $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Hf}$ crystals adoped with Hf (4 mol%) are measured and analysed. Ultraviolet-Visible absorption edges obviously shift to long waveleng. The ratio of $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ increases with the increasing of $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$, which results in the deceasing of diffraction efficiency, and improving response speed and sensitivity. Moreover, the ability of light scattering resistance decreased with the increasing of $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$. It is contributed to the change of $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$ concentration in crystals.

Key words: $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Hf}$; Threshold concentration; Concentration of $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ variation



GAO Li-wei was born in 1979, and received the M. S. degree from Harbin Institute of Technology in 2009. Now she is engaged in the research of optical information processing.