

## 铈铁掺杂铌酸锂晶体光折变性能的研究

张欣,徐朝鹏,卢海涛,佟建强,高洁,王晓军

(燕山大学信息科学与工程学院,河北省特种光纤与光纤传感重点实验室,河北秦皇岛 066004)

**摘要:**对铈铁掺杂铌酸锂( $\text{Ce:Fe:LiNbO}_3$ )晶体进行氧化、还原处理。通过红外光谱、紫外可见吸收光谱测试了晶体样品的组成和缺陷结构。采用透射光斑畸变法测试了晶体样品的抗光损伤能力,结果表明:生长态晶体比还原态晶体的抗光致散射能力基本上高一个数量级,氧化态的晶体要比还原态的晶体高两个数量级。采用二波耦合实验测试了晶体样品的光折变性能,结果表明:从氧化到生长再到还原态,衍射效率逐渐降低,响应时间缩短,光折变灵敏度增加,动态范围逐渐降低。

**关键词:**  $\text{Ce:Fe:LiNbO}_3$ ; 氧化还原; 光谱; 抗光散射; 光折变性能

**中图分类号:** O734<sup>+.1</sup> **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)12-3718-05

## Photorefractive properties of $\text{Ce:Fe:LiNbO}_3$ crystals

Zhang Xin, Xu Zhaopeng, Lu Haitao, Tong Jianqiang, Gao Jie, Wang Xiaojun

(The Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:**  $\text{Ce:Fe:LiNbO}_3$  crystals were processed with oxidized and reduced method. The crystal composition and defect structure were analyzed by the Ultraviolet (UV)-Visible (Vis) absorption and Infrared (IR) transmission spectroscopy. The photo-damage resistance ability of the samples was observed by straightly observing the transmission facula distortion method. The results show that the photo-damage resistance ability of sample with growth state is essentially one magnitude higher than one with reduced state, and photo-damage resistance ability of sample with oxidation state is two magnitudes higher than one with reduced state. The photorefractive properties of the samples are experimentally studied by using the two-wave coupling method. The results of the two-wave coupling experiments show that from oxidation state to growth state to reduction state of the samples, the diffraction efficiency decrease but the response time is shorten and the photorefractive sensitivity increase while the dynamic range decrease slowly.

**Key words:**  $\text{Ce:Fe:LiNbO}_3$  crystal; oxidation and reduction; spectrum; photo-damage resistance ability; photorefractive properties

收稿日期:2015-04-05; 修订日期:2015-05-10

基金项目:河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZD2010215);河北省自然科学基金(F2009000465);秦皇岛市科学技术研究与发  
展计划项目(201001A058)

作者简介:张欣(1988-),男,硕士生,主要从事光折变晶体铌酸锂全息应用方面的研究。Email: zhangxin1106@126.com

导师简介:徐朝鹏(1977-),男,教授,硕士生导师,博士,主要从事非线性光学、激光物理方面的研究工作。

Email: xuzhaopeng1@163.com

## 0 引言

近年来,由于体全息存储器具有的独特优势,如高存储密度以及基于可并行处理的极快存取速度等,从而一度成为数字信息存储领域的主要发展方向之一并得到了广泛研究<sup>[1]</sup>。铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)晶体具有许多优良的电光性能,在基于光折变效应的全息存储研究中占有重要地位。

铌酸锂晶体的光折变性能主要体现在响应速度、光折变灵敏度以及动态范围等参数上,在 532 nm 和 633 nm 记录光下,铈铁掺杂铌酸锂(Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub>)晶体的这些参数均优于 Fe:LiNbO<sub>3</sub><sup>[2]</sup>。但其也存在一些缺点,如抗光致散射能力差、写入时间长等因素仍制约着 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的综合性能。

经研究表明,氧化、还原处理对铌酸锂晶体的光折变性能对改善其抗光致散射能力等方面有着显著影响。因此,文中对提拉法生长的 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体进行氧化还原处理,并对其光谱特性、抗光致散射能力等光折变性能进行分析,希望能够找到综合性能良好的体全息存储材料。

## 1 样品制备

除了改善生长工艺和掺杂改性外,要提高 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的性能,退火(氧化或还原)处理也是一种重要的途径<sup>[3]</sup>。

氧化处理的方法一般是在高温(~1 000 °C)下,在富氧气氛下进行退火,富氧气氛的获得可以通 O<sub>2</sub>,还可以利用某些高价氧化物在高温下分解释放出 O<sub>2</sub>。晶体的还原处理方法有两种,其一是在高温(~1 000 °C)下,在缺氧如真空、通 Ar 气等气氛下退火,另一种方法是较低温度(500~550 °C)下将晶片埋在 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末中进行。氧化和还原处理的程度由退火温度和时间来控制。

该实验采用的氧化方法是把晶体埋在 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末中,于 1 150 °C 退火处理 20 h;还原方法是把晶体埋在 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末中,于 500~550 °C 退火处理 30 h。采用这种固相反应的方法进行氧化、还原处理,避免了使用高压气瓶的麻烦,又不引入其他杂质离子,效果优良。

## 2 光谱分析

### 2.1 红外透射光谱

在铌酸锂晶体的生长阶段,由于环境和原料中总会有少量水存在,样品中溶入氢是必然的,这就导致了晶体中氢键(O—H···O)的出现。而随着周围环境中离子状态的变化,O—H 的振动情况也会存在明显差异,因此可以通过样品的 OH<sup>-</sup>透射谱探索晶体的缺陷结构。

实验中晶体 OH<sup>-</sup>透射谱的获得采用美国 Nicolet 公司的 FT-IR360 型光谱仪,测试范围为 3 400~3 550 cm<sup>-1</sup>。测试结果如图 1 所示。

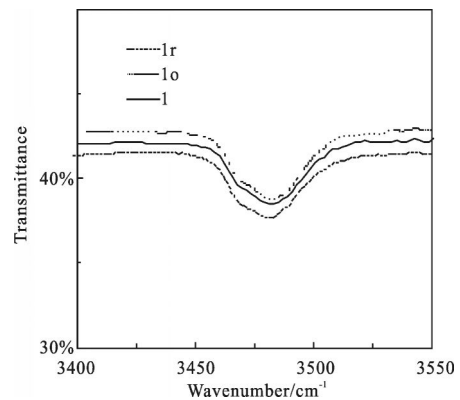


图 1 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的红外透射光谱

Fig.1 Infrared transmittance spectra of the Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals

从图 1 可以看出,氧化还原对 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的  $\nu(\text{OH}^-)$  的位置没有影响,即还在 3 482 cm<sup>-1</sup> 附近。说明变价离子 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的浓度比对 OH<sup>-</sup> 位置没有影响,只是略微影响光吸收强度。

### 2.2 紫外-可见吸收光谱

由于其结构为氧八面体结构,铌酸锂晶体的基本光学吸收边可以认为是由 Nb<sup>5+</sup> 的 4d 轨道与 O<sup>2-</sup> 的 2p 轨道电子间的电荷转移跃迁能决定<sup>[4]</sup>。因此,氧原子周围的电子云分布情况可以由吸收边的位置反映出来。

对于离子晶体而言,结构中的粒子以正负离子存在,而由粒子在周围引起的正负电场会通过相互作用引起对方的极化,因此铌酸锂晶体中阳离子类型与吸收边位置有密切关系;如果杂质阳离子增加了 O<sup>2-</sup> 的极化度,则其电子云变形性增大,O<sup>2-</sup> 的 2p 轨道与 Nb<sup>5+</sup> 的 4d 轨道间的电荷转移跃迁能会降低,

从而导致吸收边红移；反之，若杂质阳离子削弱了  $O^{2-}$  极化度,  $O^{2-}$  的  $2p$  轨道与  $Nb^{5+}$  的  $4d$  轨道间的跃迁能会增加, 则吸收边紫移<sup>[5]</sup>。

采用 CARY UV-Visible Spectrophotometer 测量了样品的紫外吸收光谱。测试结果如图 2 所示。

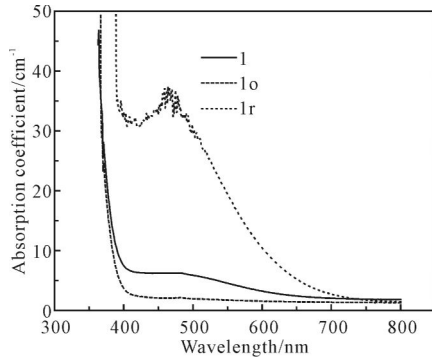
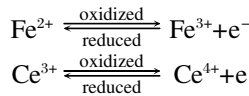


图 2 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的紫外可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of the Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals

由图 2 可以看出, 与晶体的生长态相比, 氧化状态下的吸收边发生紫移, 而还原状态下的吸收边发生红移, 吸收边位置分别在 572 nm、382 nm、378 nm 附近。同时, 在图 2 中还可以看出, 每个样品在 500 nm 附近都存在一吸收带, 这一吸收带是晶体中的  $Fe^{2+}$  对光的吸收所引起<sup>[6]</sup>。并且由还原态到生长态再到氧化态吸收现象依次减弱。

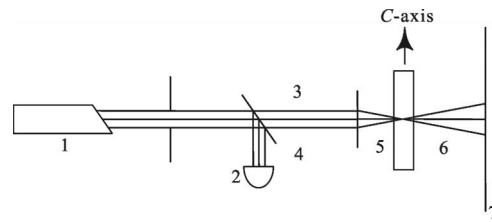
在铈铁双掺铌酸锂晶体中, 紫外-可见光吸收边的出现是浅能级 Fe 离子中电子跃迁的结果。氧化还原处理过程中, Ce、Fe 离子在晶体中的状态会有所变化, 所发生的反应如下:



$Fe^{2+}$  的吸收在 2.6 eV (波长 477 nm) 附近,  $Fe^{3+}$  在 4.0 eV (波长 310 nm) 附近。Ce 在低价态时的吸收在 2.46 eV (波长 500 nm) 附近, 而高价态时在 3.1 eV (波长 400 nm) 附近。因此, 由于氧化还原引起了晶体中不同价态阳离子浓度变化, 使不同离子与 Nb 或 O 之间的电子跃迁能发生改变, 晶体吸收边位置也发生了相应改变。

### 3 抗光致散射能力测试

采用透射光斑畸变法<sup>[7]</sup>来测试样品晶体的抗光致散射能力, 装置如图 3 所示。



1. Laser 2. Shutter 3. Beam splitter 4. Optical power meter 5. Lens 6. Sample  
7. Optical screen

图 3 抗光致散射能力测试的装置图

Fig. 3 Setup diagram for measurement of optical damage resistance ability

测试结果如表 1 所示。

表 1 铈铁铌酸锂晶体抗光致散射能力

Tab.1 Optical damage resistance ability of the Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals

Crystal	State	$K/W \cdot cm^{-2}$
Ce:Fe:LiNbO <sub>3</sub>	Oxidation	8.43
Ce:Fe:LiNbO <sub>3</sub>	Reduction	0.055
Ce:Fe:LiNbO <sub>3</sub>	Growth	0.38

表 1 显示, 生长态铌酸锂晶体的抗光散射能力高于还原态晶体, 接近一个数量级。而氧化态比还原态的晶体高两个数量级以上。由 UV-Vis 光谱测试可知, 还原态晶体的吸收系数高于生长态和氧化态, 从而导致其对激光光强的吸收增多, 抗光指散射能力差。

### 4 光折变性能测试

晶体光折变性能的测量利用二波耦合方法, 实验过程见参考文献[8]。

为了保证数据具有一般性, 采用随机选点并去平均值的方法进行实验, 结果如图 4 所示。

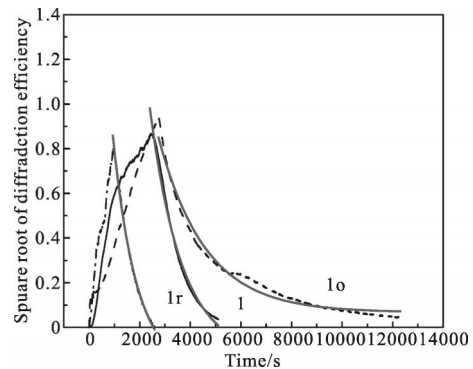


图 4 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的写入与擦除曲线

Fig. 4 Holographic recording and erasure curves for Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals

通过图中的曲线计算可以得到各样品的写入时间( $\tau_w$ )、擦除时间( $\tau_e$ )和衍射效率( $\eta$ )等参数,然后利用公式(1)、(2)可得各样品的动态范围( $M^\#$ )和灵敏度( $S$ ),所得数据如表 2 所示。

表 2 不同热处理样品的全息存储性能

Tab.2 Holographic storage properties of the samples with different thermal treatment

State	$\tau_w/s$	$\tau_e/s$	$\eta/\%$	$S/(\text{mm}\cdot\text{J}^{-1})$	$M^\#$
Oxidation	2 760	2 131	80.46	0.68	5.221
Growth	2 450	1 141	74.96	1.23	5.043
Reduction	940	980	64.96	1.37	4.831

$$S=(d\sqrt{\eta}/dt)_{t=0}\approx\sqrt{\eta}/(\tau_w IL) \quad (1)$$

$$M^\#=(d\sqrt{\eta}/dt)_{t=0}\times\tau_e\approx(\tau_e\sqrt{\eta}/\tau_w) \quad (2)$$

式中: $I$ 为记录光总光强; $L$ 为晶体样品厚度,实验中采用  $I=75\text{ mW/cm}^2$ 、 $L=2.40\text{ mm}$ 。

由表 2 中数据分析可知,对于同一个晶样,氧化状态下衍射效率最大,生长态次之,还原态最低;随着还原程度的增加,写入速度增加,灵敏度增加,但动态范围有所降低。可知氧化、还原的处理方法对晶体光折变性能影响显著。

光电导  $\sigma_{ph}$  是影响晶体响应速度的主要参数,它的大小取决于掺杂情况, $\sigma_{ph}=I_0 N_D/(\gamma N_A)$ (式中  $N_D$  和  $N_A$  分别为施主中心和受主中心浓度; $I_0$  与  $\gamma$  均为定值);根据参考文献[3],晶体全息光栅的饱和光栅强度( $A_0$ )与  $N_A$  成正比关系;写入时间与  $N_A$  和  $N_D$  之比成正比。

还原程度增加导致晶体中  $N_A$  减少,饱和空间电荷场降低, $A_0$  和写入时间减小。由公式  $M^\#=M\sqrt{\eta}=\left(\frac{A_0}{\tau_w}\right)\tau_e^{[9]}$  可知,动态范围与擦除时间和最大折射率改变成正比,与写入时间成反比。由于写入和擦除时间改变幅度基本在同一数量级上,因此,动态范围主要反映了最大折射率变化,即随还原程度增加,动态范围减小。

由公式  $S=(A_0/\tau_w)/(IL)=\left(\frac{d}{dt}\sqrt{\eta}\Big|_{t=0}\right)/IL^{[10]}$  可知,灵敏度与写入时间之间成反比,与  $A_0$  成正比,而光电导和写入时间成反比,因此灵敏度与光电导成正比。

随还原程度增大,电子的受主浓度减少, $A_0$  减

少,这将使光折变灵敏度减小。同时,写入时间变短,光电导增加,将会导致光折变灵敏度增加。但因为光电导的变化是急剧的,最终,在两种因素的双重作用下,结果表现为光折变灵敏度的增加。

## 5 结 论

对 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体进行了氧化和还原后处理。通过光谱分析发现:对于红外光谱,不同状态下的晶体只是吸收强度上略有不同,OH<sup>-</sup> 的位置并不受氧化、还原处理的影响;对于 UV-Vis 光谱,吸收强度从氧化态到生长态再到还原态明显增强。透射光斑畸变法测试晶体样品的抗光致散射能力实验表明:生长态晶体的抗光散射能力比还原态晶体的抗光散射能力基本上高一个量级。二波耦合所得数据表明,随着还原程度增大,晶体的衍射效率逐渐降低,响应速度提高;灵敏度逐渐增大,动态范围降低。

## 参 考 文 献:

- [1] Günter P, Huignard J. Photorefractive Material and Their Applications I, Vol. 61 of Topics in Applied Physics [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
- [2] Jiang Zhuqing, Liu Guoqing, Liu Jinwei, et al. The comparison of the holographic storage properties of Fe:LiNbO<sub>3</sub> and Fe:Ce:LiNbO<sub>3</sub> crystals [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1999, 138(3): 263-267. (in Chinese)
- [3] Xu Zhaopeng. Study on growth and holographic properties of cerium-ferrum series co-doped lithium niobate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006: 34-35. (in Chinese)  
徐朝鹏. 铈铁系掺铌酸锂晶体研制及其光全息存储性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006: 34-35.
- [4] Xu Zhaopeng, Sun Yan, Wang Lishuan, et al. Optical damage resistant ability and spectrum properties of In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> Crystals [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(4): 698-701. (in Chinese)  
徐朝鹏, 孙燕, 王利栓, 等. 铜铈铌酸锂晶体光谱特性及抗光损伤能力[J]. 红外与激光工程, 2010, 39(4): 698-701.
- [5] Fan Yexia, Xu Chao, Xia Shixing, et al. Growth and spectroscopic characterization of Zr:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals with various Li/Nb ratios [J]. *J Cryst Growth*, 2010, 312(11): 1875-1878.

- [6] Volk T, Rubinina N, Wöhlecke M. Optical –damage – resistance impurities in lithium niobate[J]. *J Opt Soc Am B*, 1994, 11(9): 1681–1687.
- [7] Xu Zhaopeng, Ben Yongzhi, Han Ying, et al. Optical damage resistance of Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals with various Li/Nb ratios [J]. *Optik*, 2012, 123(15): 1397–1399.
- [8] Xu Zhaopeng, Jiao Binliang, Xu Yuheng, et al. Study on the optical properties of Mg, In co –doped lithium niobate crystals[J]. *Modern Physics Letters B*, 2007, 21(30): 2075–2080.
- [9] Mok F, Burr G, Psaltis D. System metric for holographic memory systems[J]. *Opt Lett*, 1996, 21(12): 896–898.
- [10] Yang Y, Buse K, Psaltis D. Photorefractive recording in LiNbO<sub>3</sub>:Mn[J]. *Opt Lett*, 2002, 27(3): 158–160.