

Blue Optimization Exponential Gain of Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ Crystals with Various Li / Nb Ratios

Chun-lei Zhang¹, Chao Xu², Xue-song Leng³, Yang Mo³, Liang-cai Cao⁴

¹Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology, Harbin 150040, China;

²School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

³Applied science college Harbin University of science and Technology, Harbin 150080, China

⁴Department of Precision Instrument(10084;)

Email: zhangchunlei@nefu.edu.cn

Abstracts: Doped with 0.1wt%MnCO₃, 0.05wt%, Fe₂O₃ 1mol% Sc₂O₃ and various Li/Nb ratios(0.94、1.05、1.20、1.40) in LiNbO₃ Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ crystals by Czochralski technique. The infrared spectra of crystals were measured, the structure of crystals and occupancy site of ions were researched. The shifting mechanism of OH⁻ absorption peak were discussed. The using Kr⁺ ion Laser as high source, the exponential gain coefficient and response time were measured. The blue exponential gain coefficient are higher one time than that of red exponential gain coefficient, response time shorten to $\frac{1}{10}$. The exponential gain coefficient with Li/Nb rations increase but increase. Response time with Li/Nb ration increase but decrease. The photorefractive properties of but LiNbO₃ Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ crystals preferable to 532nm and 632.8nm.

Keywords: Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ crystals exponential; gain coefficient; two wave coupling

不同 Li/Nb 比 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 蓝光优化指数增益

张春雷¹, 徐超², 冷雪松³, 莫阳³, 曹良才⁴

¹东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室 哈尔滨 150040

²哈尔滨工业大学化工学院 哈尔滨 150001 ³哈尔滨理工大学应用科学学院 哈尔滨 150080

⁴清华大学精仪系 北京 100084

Email: zhangchunlei@nefu.edu.cn

摘要: 在 LiNbO₃ 中掺进 0.1wt%MnCO₃、0.05wt%Fe₂O₃、1mol%Sc₂O₃ 和不同 Li/Nb 比 (0.94、1.05、1.20、1.40) 以 Czochralski 技术生长 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体, 测试晶体的红外光谱, 研究晶体的结构和离子的占位, 讨论 OH⁻ 吸收峰移动机理。以 476nm 蓝光的氦离子激光器作光源, 测试晶体的指数增益系数和响应时间, 最高指数增益系数比采用红光测试的指数增益系数高一倍。响应时间缩短为原来的十分之一。指数增益系数随着 Li/Nb 比增加而增加, 响应时间随着 Li/Nb 比增加而下降。蓝光测试 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 的光折变性能高于 532nm 和 632.8nm 测试结果。

关键词: Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体, 指数增益系数, 二波耦合

1 引言

LiNbO₃ 晶体是一种优良的光折变晶体材料, 在全息存储, 位相共轭, 光放大和光波导等众多领域有广泛的应用。通常所用的 Fe:LiNbO₃ 晶体, 这种晶体的缺点是抗光损伤能力低, 响应速度慢, 晶体具有挥发性。1998 年 Buse 等人提出 Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体双色非挥发存储技术来实现长期存储^[1], Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体同样存在写入时间长, 抗光损伤能力低的缺点。在 Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体中掺入抗光损

伤杂质 Sc₂O₃ 和提高 Li/Nb 比, 生长 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体, 能大幅度提高晶体的写入速度和抗光损伤能力^[2]。发现 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体的蓝光光折变增强特性, Sc³⁺ 离子在 476nm (蓝光) 下体现增强材料光折变性能。Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体具有较强的蓝光光折变性能, 但随着 Sc³⁺ 离子掺杂浓度增加, 晶体的光折变性能增强。晶体的二波耦合增益增大, 衍射效率, 响应速度, 灵敏度和动态范围等数据皆增大, 蓝光公艺使 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体成为优良的光折变晶体材料^[3]。

2 晶体生长和样品制备

黑龙江省教育厅科学研究基金 (11551099)

清华大学精密测试技术及仪器国家重点实验室国家开放课题基金

在 LiNbO_3 中掺进 0.1wt%MnCO₃、0.05wt%Fe₂O₃、1mol%Sc₂O₃ 和 Li/Nb=0.94、1.05、1.20、1.40，用提拉法生长 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体。晶体的成分比如表 1 所示：晶体生长工艺参数：轴向温度梯度为 50℃/cm、晶体生长速度为 0.3~2mm/h、晶体旋转速度为 15~30rpm、极化电流密度为 5mA/cm²、极化温度为 1180~1200℃。晶片埋在 Nb₂O₅ 粉中进行氧化处理，氧化温度 1100℃，氧化时间 10 小时。晶片埋在 Li₂CO₃ 粉中进行还原处理，还原温度为 500℃，还原时间为 24 小时。

Table 1 The composition of Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ crystals

表 1 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体的成分配比

3 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体的红外光谱

Crystal	SM1	SM2	SM3	SM4
Sc ₂ O ₃ (mol%)	1	1	1	1
Mn ₂ CO ₃ (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃ (wt%)	0.05	0.05	0.05	0.05
Li/Nb ratio				
Crystal groan	0.94	1.05	1.20	1.40
Speed(mm/h)	2	1.5	1.0	0.3

3.1 掺杂 LiNbO₃ 晶体的红外光谱 OH 吸收峰位置能够表征晶体的缺陷结构和确定掺杂离子在 LiNbO₃ 晶体中的阈值浓度。Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体的红外光谱测试结果如图 1 所示：

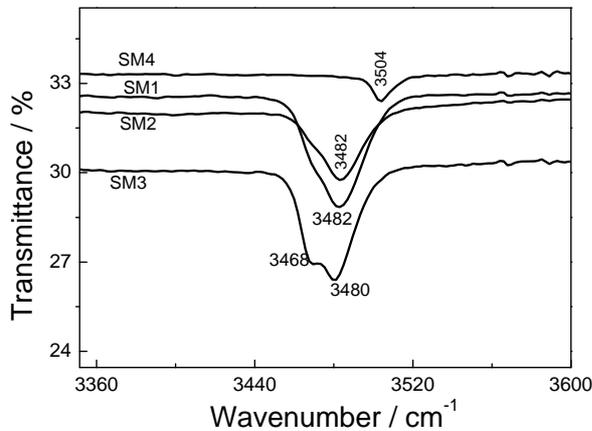


Fig1 Infrared spectra of Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ crystals
图 1 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体的红外光谱

图中 SM1 和 SM2 各有一个 OH 吸收峰分别位于 3482 cm⁻¹。SM3 有二个 OH 吸收峰分别位于 3466cm⁻¹ 和 3480cm⁻¹。SM4 有一个 OH 吸收峰位于

3504 cm⁻¹。位于 3466cm⁻¹ 的峰是化学计量比的标志。位于 3482 cm⁻¹ 的峰是同成分 LiNbO₃ 的标志。

3.2 掺杂 LiNbO₃ 晶体吸收峰移动机理 [4,5]

按锂空位模型，同成分 LiNbO₃ 晶体中存在反位铌 Nb_{Li}^{4+} 和锂空位 V_{Li}^- 。锂空位 V_{Li}^- 带负电荷，它吸引 H⁺ 离子，使之聚集在 V_{Li}^- 周围，形成 $V_{Li}^- - OH^-$ 缺陷基团，振动在 3482cm⁻¹ 附近。在 LiNbO₃ 中掺进 Sc³⁺ 离子，Mn 离子和铁离子。当 Sc³⁺ 在阈值以下，Sc³⁺ 取代 Nb_{Li}^{4+} ，占据 Li 位，以 Sc_{Li}^{2+} 形式存在，Mn 离子和铁离子取代 Li⁺，占据 Li 位，以 Mn_{Li}^+ 、 Mn_{Li}^{2+} 、 Fe_{Li}^+ 和 Fe_{Li}^{2+} 形式，它们对 H⁺ 起排斥作用，H⁺ 不会聚集在这些离子周围，仍然聚集在锂空位附近，即 SM1 和 SM2 仍然振动在 3482 cm⁻¹ 附近。当 Li/Nb=1.20 时，Li⁺ 浓度增加，Li⁺ 将 Nb_{Li}^{4+} 排斥回铌位，Li⁺ 也占据锂空位 V_{Li}^- ，晶体中 Li⁺ 离子数量增加使晶体中存在 Li:Nb=1:1 的结构，即晶体中存在化学计量比结构和同成分结构。H_{Li}-O， $V_{Li}^- - OH^-$ 两个缺陷基团振动在 3466cm⁻¹ 和 3480 cm⁻¹。当 Li/Nb=1.40 时 Sc³⁺ 和 Li⁺ 完全取代反位铌 Nb_{Li}^{4+} ，此时 Sc³⁺ 达到或超过阈值，Sc³⁺ 开始部分进入铌位，以 Sc_{Nb}^{2-} 的形式存在于晶体中，而 Sc_{Nb}^{2-} 比 V_{Li}^- 对 H⁺ 有更强的吸引力，因此晶体中 H⁺ 便聚集在 Sc_{Nb}^{2-} 附近。因为 Sc_{Nb}^{2-} 比 V_{Li}^- 对 H⁺ 有更强的吸引力，OH 吸收光子受激振动需要更高的能量，OH 吸收峰发生紫移。 $Sc_{Nb}^{2-} - OH^-$ 缺陷基团振动在 3504 cm⁻¹。

4 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体指数增益系数计算公式

4.1 由耦合波方程，求解可得 [6]：

$$I_1(d) = \frac{I_1(0) + I_2(0)}{I_1(0) + I_2(0) \exp(\Gamma d)} \exp(\Gamma - \alpha)d \quad (1)$$

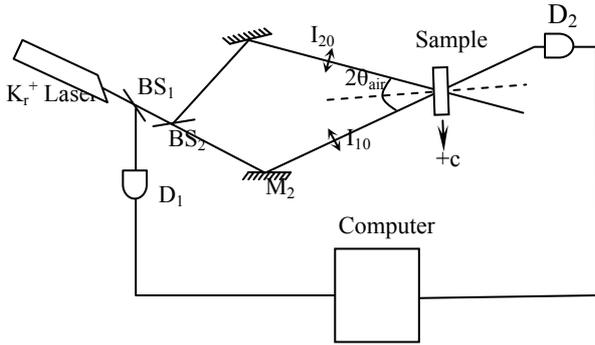
式中 d 为晶片厚度。可知当 $\Gamma > \alpha$ ，信号光 I₁ 有一指数增益。上式表明两束光耦合时产生的能量交换。忽略光学吸收，前后表面的反射和泵浦损耗。此时 $I_2 \approx I_2'$ 则指数增益系数表达式简化为：

$$\Gamma = \frac{1}{d} \ln \frac{I_1' I_2}{I_1 I_2'} \approx \frac{1}{d} \ln \frac{I_1'}{I_1} \quad (2)$$

式中 I₁' 与 I₂' (I₁ 与 I₂) 分别是有 (没有) 耦合时信号

光与泵浦光的透射光强。

采用 Kr^+ 激光器作光源，波长 476nm（蓝光），e 光入射，入射光束 I_{10} 与 I_{20} 的夹角 2θ 等于 27° ，晶片厚度 $d=1m$ ，泵浦光直径 $D=3mm$ ，信号光束直径 $\delta = 1mm$ ，晶片 y 面通光， $I_{10}=1.1w/cm^2$ ， $\beta = I_{10}/I_{20}=1140$ 。二波耦合光路图如图 2 所示⁽⁷⁾：



M_1, M_2 : mirrors; BS_1, BS_2 : beam splitters; D_1, D_2 : detectors; I_{20} : reference light; I_{10} : signal light
Fig2 Experimental setup of two wave coupling

图 2 二波耦合实验装置

SM1、SM2、SM3、SM4 的指数增益系数 Γ 和响

abl2 Experiments of two wave coupling of different Li/Nb ratios Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ crystals
表 2 不同 Li/Nb Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体二波耦合的实验结果

Crystal	τ_w / S	λ / nm	d/mm	$2\theta / deg$	Γ / cm^{-1}	N_{eff}/cm^{-1}
SM1	95	488.0	1.0	21.4	22.5	1.0×10^{15}
SM2	62	488.0	1.0	25.6	26.7	1.4×10^{15}
SM3	41	488.0	1.0	31.2	30.3	1.9×10^{15}
SM4	23	488.0	1.0	33.5	35.4	3.2×10^{15}

5 结论

采用 Czchralski 技术生长不同 Li/Nb 比 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体。测试晶体的红外光谱，晶体的吸收峰的位置随着 Li/Nb 比的增加而改变， Sc^{3+} 在晶体中的占位也发生改变，由于 Li/Nb 比变化，晶体出现同成分结构，化学计量比结构。讨论 OH⁻ 吸收峰移动机理，采用氦离子 Kr^+ (476nm) 做光源，以二波耦合光路测试 Sc:Mn:Fe:LiNbO₃ 晶体的指数增益系数和响应时间，指数增益系数比用红光测试高一倍，响应速度提高一个数量级。

References (参考文献)

[1] K.Buse.A.Adibi and psaltis .Non-Volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. Nature.

应时间 τ_w 测试结果如表 2 所示：

4.2 二波耦合指数增益系数 Γ 与两束入射光夹角 2θ 之间,存在下列关系

$$\Gamma = \frac{A \sin \theta}{(1 + B^{-2} \sin^2 \theta)} \cdot \frac{\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2}{\cos \theta_i} \quad (3)$$

式中 θ_i 是晶体内部的入射光夹角之半， θ 是晶体外部的入射光夹角之半，分别是两束光的偏振方向，对于 e 光（非常光）入射， $\hat{e}_1, \hat{e}_2 = \cos 2\theta$ ，经过推导计算得到有效载流子浓度的计算公式如下：

$$N_{eff} = \left(\frac{4\pi}{e\lambda}\right)^2 \varepsilon_0 \varepsilon k_B T \cdot \sin^2 \theta_{peak} \quad (4)$$

对于掺杂铌酸锂晶体，相关参数如下：电子电荷： $e=1.602 \times 10^{-19} \text{Coul}$ 、绝对温度： $T=300K$ 、入射光波长 $\lambda = 4.88 \times 10^{-5} \text{cm}$ 、玻耳兹曼常数： $k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 、介电常数： $\varepsilon \varepsilon_0 = 2.832 \times 10^{-12} \text{Coul}^2/\text{J} \cdot \text{cm}$ 。测试结果见表 2 所示：

1998,393:665-668

[2] F.R. Ling, B.Wang, T. Geng. Nonvolatile photorefractive holographic recording in Sc:Ce:Cu:LiNbO₃ Optical laser Technology36(2004)541-544

[3] Xiudong Sun, Suhua Luo, Yongyuan Jiang, Qingxin Meng. Enhancement of nonvolatile blue photorefractive properties in LiNbO₃:In:Fe: Cu crystals. Appl. Phys. B 2008, 92: 83-87

[4] Zhaopeng Xu, Shiwen Xu, Jian Zhang, Growth and photorefractive properties of In: Fe:LiNbO₃ crystal with various Li/Nb ration. Journal of Crystal Growth 280(2005)227-233

[5] Hongtao Li, Yexia Fan, Liancheng Zhao. Growth and spectroscopic characterization of Fe₂O₃ highly-doped near stoichiometric LiNbO₃ crystals. Journal of Crystal Growth. 2007, 303:651-654

[6] LIU Cai-xia.ZHAO Hua.Study on the Photorefractive Effect of Fe : LiNbO₃ Co-doped with Sm. JOURNAL OF SYNTHETIC CRYSTALS.1994, 23 (4): 320-324
刘彩霞，赵桦，掺钐 LiNbO₃:Fe 晶体光折变性能研究。人工晶体学报，1994，23（4）：320-324

[7] ZHOU Hong.LIU Zhen-hong.GENG Yan.GROWTH OF In: Fe : LiNbO₃ CRYSTALS WITH DIFFERENT n (Li) /n (Nb)

RATIOS AND THEIR OPTICAL PROPERTIES. Journal of
Chinese Ceramic Society. 2006, 34 (3) 266-270
周宏, 刘振宏, 耿雁。不同 Li/Nb 摩尔 In:Fe:LiNbO₃ 晶体的

生长及其光学性能。硅酸盐学报, 2006, 34 (3) 266-270