中国科学: 技术科学 2015 年 第 45 卷 第 5 期: 512 ~ 518
论 文 www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

三掺杂化学计量比钽酸锂晶体的非挥发光存储性能

贾红*

绥化学院电气工程学院, 绥化 152061
* E-mail: jiahong21@163.com

收稿日期: 2014-08-25; 接受日期: 2014-12-11
国家自然科学基金(批准号: 51301055)和黑龙江省教育厅科学技术研究项目(编号: 12531098)资助

摘要 采用顶部籽晶助熔剂法生长了三掺杂近化学计量比 Mg:Fe:Mn:$LiTaO_3$ 晶体, 通过红外吸收光谱和居里温度研究了晶体缺陷结构. 以蓝色激光为光源, 获得了优异的光折变性质; 采用多波长技术, 研究了单晶的非挥发全息存储性能, 得到了较高的固定衍射效率和灵敏度. 蓝光具有较高能量, 足以激发深(Mn)浅(Fe)陷阱中心的空穴, 这大大提高了蓝光光折变性质和非挥发存储能力. 在蓝色激光下, Mg^{2+}不再是光损伤离子, 而可以提高光折变特性. 采用 476 nm 激光记录光栅, 633 nm 激光读取, 在 2.0 mol% Mg^{2+}掺杂的晶体中获得了 62.5%的固定衍射效率, 非挥发全息存储的灵敏度提高到 0.335 cm/J.

关键词
钽酸锂晶体
缺陷结构
光折变性质
非挥发存储

1 简介

铁电晶体已经被广泛地应用于激光频率转换器件、光通信系统、光学参量振荡器和全息存储器件[1~7]. 钽酸锂($LiTaO_3$)晶体具有优异的电光、声光、非线性光学和压电性能, 以及较高的热稳定性和机械强度. 在信息领域, 掺铁钽酸锂(Fe:$LiTaO_3$)晶体已成为重要的全息存储介质[8,9]. 实验表明, Fe:$LiTaO_3$ 具有高的衍射效率, 高数据存储密度和较长的记录保存时间等优点. 然而, 它还存在 3 个主要缺点, 即响应时间长, 抗光损伤能力低, 无法实现非挥发性全息存储. 通过在 Fe:$LiTaO_3$ 晶体中共掺抗光损伤杂质, 如 Mg, Zn 等元素, 可以提高其抗光损伤能力, 增强光折变敏感度[10,11]. 光折变性能也与入射光波长有关, Dittrich 等人[12]研究了波长为 257 nm 激光下近化学计量比 $LiTaO_3$ 晶体的光折变性能, 由于能带间跃迁的影响, 在 100 mW/cm^2 的光照下光折变响应时间只有数十微秒, 比早期报导的普通可见光下同成分 $LiTaO_3$ 晶体快 3 个数量级. 到目前为止, 采用紫外光增强光折变性能的研究几乎都集中在纯的或单个元素掺杂的 $LiTaO_3$ 晶体中, 而对双敏感中心掺杂的 $LiTaO_3$ 晶体的研究较少[13,14]. 另外, 紫外光是不可见的, 在实验中操作比较困难, 它的生理作用会对人体造成伤害, 这些因素限制了其在光存储中的应用. 因此, 采用短波长的可见激光为光源, 在双敏感中心掺杂的 $LiTaO_3$ 晶体中实现光折变性能的提升具有十分重要的意义[15].

基于以上原因, 本文采用顶部籽晶助熔剂法生长了双敏感中心掺杂的镁铁锰掺杂近化学计量比钽酸锂(Mg:Fe:Mn:S$LiTaO_3$)晶体. 采用波长较短的

引用格式: 贾红. 三掺杂化学计量比钽酸锂晶体的非挥发光存储性能. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 512–518
Jia H. Nonvolatile photorefractive properties of triply doped stoichiometric lithium tantalate single crystals (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 512–518, doi: 10.1360/N092014-00301

476 nm 可见光激发晶体中的载流子, 采用多波长技术实现了非挥发性全息存储. 有趣的是, 在 476 nm 激光波长下 Mg^{2+}离子不再是抗光损伤离子, 而可以提高晶体的蓝光光折变性能.

2 样品制备

近化学计量比掺杂 $LiTaO_3$ 晶体采用顶部籽晶助熔剂法生长[16], 原料 Li_2CO_3 和 Ta_2O_5 仍然按照同成分的比例配比, 摩尔比[Li]/([Ta]+[Li])为 48.5%, 按照这个比例配好 Li_2CO_3 和 Ta_2O_5 原料后, 再在其中加入固定比例的 0.075 wt% Fe_2O_3, 0.01 wt% MnO 和各种不同比例的 MgO(0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol%). 在原料中加入 14.5 mol%的 K_2CO_3 作为助熔剂. 称取原料后球磨 24 h, 获得混合均匀的混合料. 为了避免了在晶体生长过程中 CO_2 气体的挥发破坏熔液的成分比例, 将料放置在白金坩埚中采用中频感应加热至 700℃并保温 2 h, 由此去除 Li_2CO_3 和 K_2CO_3 中的 CO_2. 而后, 将混合料温度升高到 1250℃保温 4 h, 使之充分反应成多晶粉料. 逐渐升高温度, 直到原料熔化, 保温 4 h 后, 进行晶体生长. 近化学计量比 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的生长过程, 主要经历化料、缩颈、放肩、等径生长和降温过程. 为了获得成分均匀的晶体, 采用较慢的提拉速度生长晶体, 提拉速度为 0.2~0.3 m/h, 籽晶的旋转速度为 15~25 rpm. 晶体生长周期为 5~6 d, 生长出的晶体尺寸约为φ50 mm×35 mm. 晶体在生长态的情况下颜色较深, 经过 1300℃, 10 h 的退火后, 晶体颜色明显变浅, 近于无色透明.

化学计量比的 $LiTaO_3$ 晶体为单畴结构, 无需极化处理. 将晶体沿 c 面切片研磨抛光, 置于 HNO_3∶HF(摩尔比 2∶1)的混合溶液中煮沸 2 h, 冲洗干净后放在金相显微镜下观察. 晶体的负畴被腐蚀的速度快, 正畴被腐蚀的速度慢, $+c$ 轴向端没有出现明显的腐蚀坑, $-c$ 轴向端出现三角形的腐蚀坑, 这表明晶体单畴结构完整. 在进行各种性能测试前, 需要对晶体进行定向、切割、研磨和抛光处理. 晶体需要定向的晶面为相互正交的 X, Y 和 Z 面, 分别对应结晶学的(110), (300)和(006)晶面, 布拉格衍射角θ为 17°23′, 31°23′和 19°35′. 所有的晶体样品都沿着 c 轴方向切割成Y面晶片. 切割后的晶体样品在抛光前先在研磨机上研磨. 首先, 在玻璃盘上用规格为 10 目的刚玉粉对晶体进行粗研磨, 而后改用规格为 5 目的刚玉粉进行研磨. 研磨后, 对晶体进行抛光处理, 抛光时将抛光布覆盖在铁盘上, 在抛光布上涂覆金刚石研磨膏, 先用 W5 的研磨膏进行抛光, 进而改为 W1 的研磨膏. 最后, 将晶片表面抛光到光学级别进行性能测试.

3 实验

3.1 红外吸收光谱

近化学计量比 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 单晶在原料配比时, 掺杂了固定比例的 0.075 wt% Fe_2O_3, 0.01 wt% MnO, 以及各种不同比例的 MgO(0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol%). 本文以下将这 5 种组分的晶体分别表示为 LT0, LT0.5, LT1, LT1.5 和 LT2. 近化学计量比 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 单晶的红外吸收光谱采用 Nicolet-710 型傅里叶红外光谱仪测量, 测试范围从 3000~4000 cm^{-1}. 图 1 给出了 Mg∶Fe∶Mn∶$SLiTaO_3$ 晶体的红外吸收光谱. OH^-的振动吸收峰位置出现在 3459, 3473, 3496, 3511 和 3527 cm^{-1}. LT0 晶体的 OH^-吸收峰出现在 3459 cm^{-1}, 对应着 Li-OH^-化学键振动, 这是化学计量比 $LiTaO_3$ 晶体的标志[17]. 对于 LT0.5 晶体, 有 2 个 OH^-根振动带, 为别位于 3459 和 3473 cm^{-1}, 3473 处吸收峰是 3459 cm^{-1} 处吸收峰的伴峰. LT0.5 晶体中的 Mg^{2+}达到了 0.5 mol%, Mg^{2+}取代 Li^+, 导致 Li 空位 V_{Li}^-浓度升高, V_{Li}^-吸引 H^+离子形成 $V_{Li}^-OH^-$的 3473 cm^{-1} 复合振动. 因此, LT0.5 为近化学计量比 $LiTaO_3$ 晶体. LT1 晶体中 OH^-离子振动带的吸收峰位于 3496, 3511 和 3527 cm^{-1}. LT1 晶体中 Mg^{2+}离子浓度升高到 1 mol%, 导致 V_{Li}^-浓度同时升高. 高掺杂量的 Mg^{2+}破坏了 $LiTaO_3$ 晶体的化学计量比结构, Mg^{2+}取代 Ta^{5+}离子形成 Mg_{Ta}^{3-}, 从而出现了 3527 cm^{-1} 处 Mg_{Ta}^{3-}-OH^-复合振动吸收峰[18]. 此时, Mg^{2+}达到了阈值浓度. 晶体中 Fe 和 Mn 的占位从 Li 位移动到 Ta 位, 在 3496 和 3511 cm^{-1} 处的吸收峰是由 Mg_{Li}^+-OH^--Fe_{Ta}^{2-} 和 Mg_{Li}^+-OH^--Mn_{Ta}^{3-} 化学带引起的. 在 LT1.5 和 LT2 晶体中, Mg^{2+}离子浓度分别达到了 2 和 3 mol%, 这时只有一个 3527 cm^{-1} 处 Mg_{Ta}^{3-}-OH^-复合振动吸收峰.

3.2 居里温度测定

居里温度是采用 Netzsch 仪器公司生产的 HT-DSC 404 型高温示差扫描热卡计测量的. 化学计量比

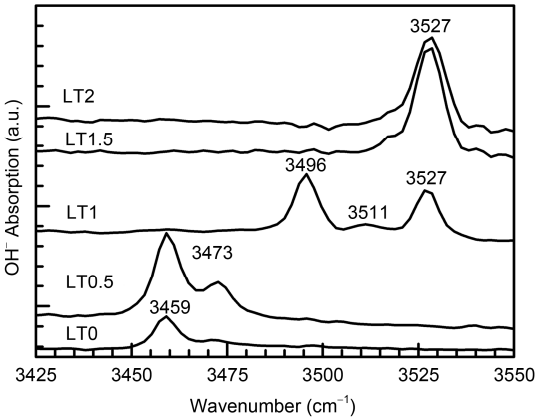

图 1　化学计量比 Mg∶Fe∶Mn∶LiTa O_3 晶体的红外吸收光谱

Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的居里温度测试结果如图 2 所示, 由图可以看出, 在掺杂 Mg^{2+}浓度达到 1.0 mol%之前, 随着 Mg^{2+}浓度的增加, 晶体的居里温度有上升的趋势; 而掺杂量达到 1.0 mol%后, 居里温度又渐渐下降. Mg^{2+}掺杂浓度对晶体居里温度的影响十分明显, 当其浓度由 0 上升到 1.0 mol%时, 居里温度提高了 11℃. 生长出的晶体是否为化学计量比, 由其居里温度 T_c 可以直接判定. 同成分 $LiTaO_3$ 晶体的居里温度 T_c 大约在 610℃左右, 而对于粉末烧结的准确化学计量比组分 $LiTaO_3$ 晶体, 其居里温度 T_c 为 692℃[19]. $LiTaO_3$ 晶体的居里温度与 Li 和 Nb 的比例直接相关. 对于 $LiTaO_3$ 晶体居里温度的变化同锂钽比有关, 居里温度随着锂钽比的升高而升高, 随着锂钽比的下降而下降[20]. 居里温度 T_c 与晶体中的摩尔比[Li]/[Ta+Li]成线性关系, [Li]/[Ta+Li]从同成分的 48.5%变化到理想化学计量比的 50%[21]. 由此, 结合图 2 中给出的居里温度, 可以推断出 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体非常接近化学计量比组分. 当 Mg 掺杂浓度较低时, Mg^{2+}将占据反位钽的位置, 使反位钽的数量减少, 锂钽比增加, 因此居里温度随掺杂 Mg^{2+}含量的升高而升高. 当 Mg^{2+}含量超过阈值浓度时, 反位钽被全部取代, Mg^{2+}开始占据正常的锂位, 使锂钽比下降, 因此居里温度有下降的趋势.

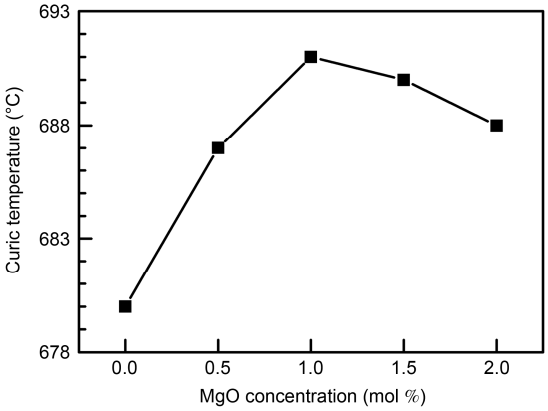

图 2　Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的居里温度随着 Mg^{2+}离子浓度变化关系

3.3　蓝光光折变性质

晶体的透光率是决定其是否能够应用于实际光学器件的重要因素之一. 为此, 本文测量了近化学计量比 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的透光率, 所采用的设备为 Perkin Elmer 公司 Lambda-900 型紫外-可见-近红外分光光度计. 图 3 给出了测试结果, 由图可知, 对于各种不同掺杂浓度的 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体, 透光率在 300 nm 左右明显上升, 这就是晶体的紫外光区吸收边. 透光曲线在 350 nm 渐渐升高, 而在可见光和近红外光谱区域, 晶体几乎是透明的. 晶片的 2 个抛光面产生的反射率 $R=(n-1)^2/(n^2+1)$. 在 633 nm 光波长下, $LiTaO_3$ 晶体的折射率为 2.18, 由此计算出的反射率为 24%. 在可见光范围内, LT1 晶体的透射率为 72%, 由晶体本身产生的吸收和散射低于 5%.

Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的光折变性能是采用二波耦合实验测量的, 实验装置如图 4 所示. 实验中所采用的光源为 Kr^+激光的 476 nm 蓝光光源, 由图 3 可知, 在该波长处 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体具有较高的透光率. 激光光束被分束镜分为 I_S 和 I_R 两束光, 它们照射到晶体的 Y 面上, 夹角 2θ 为 16°. 光束的开光状

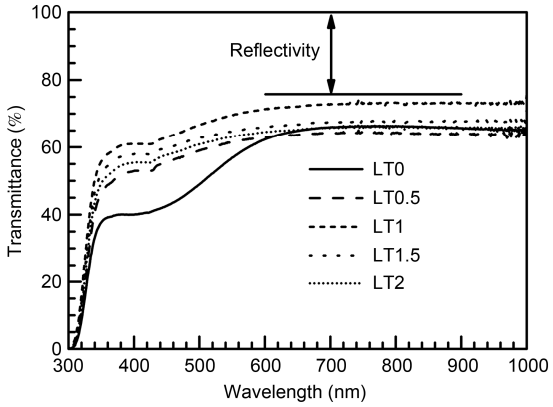

图 3　Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的透射光谱

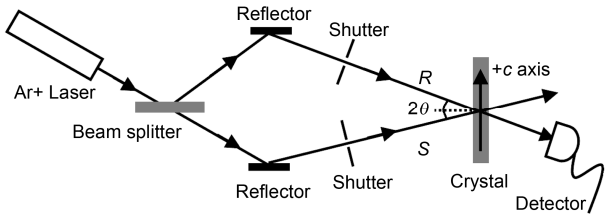

图 4　用于测量光折变性能的二波耦合实验装置

态是通过电子开关控制的. 激光的偏振方向在入射面内, 每束光的强度都是 90 mW/cm^2. 形成的光栅沿着晶体 c 轴, 周期为 1.82 μm. 整个实验是在室温下进行的.

通过比较二波耦合的方向和晶体正 c 轴方向, 可以判断出光折变晶体中光激载流子类型[22,23]. 当等光强的 I_R 光和 I_S 光在 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体中写入光栅后, 关掉其中一束, 写入的光栅便会被擦除. 在擦除过程中, 擦除光与它的衍射光在晶体内部发生干涉, 便会写入新光栅, 新旧光栅之间的作用将会影响擦除速率. 判断光激发载流子类型的基本方法是: 在图 4 的实验装置中, 如果 I_S 光比 I_R 光擦除快, 则说明能量由 I_R 光转移到 I_S 光, 这与晶体光轴 c 的正方向一致, 这时光激载流子以空穴为主; 相反, 如果 I_S 光比 I_R 光擦除得慢, 则说明能量转移方向与晶体光轴 c 方向相反, 这时光激载流子以电子为主. 实验表明, 二波耦合增益方向朝向 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的正 c 方向, 这说明在 476 nm 蓝色激光下捕获的光激载流子以空穴为主.

光折变效应产生的布拉格光栅, 其最大衍射效率定义为 $\eta_s=I_d/(I_d+I_t)$, 这里 I_d 和 I_t 分别是衍射光强和透射光强. 对于全息存储系统, 2 个最重要的系统参量为动态范围($M/\#$)和灵敏度(S). 如果动态范围 $M/\#$ 较大, 就可以获得高存储密度和高信噪比; 灵敏度决定了光栅记录速度. 这两个参量可以通过光栅记录和擦出过程随时间的变化关系得到, 最大衍射效率 η_s 也可以由此过程获得. 动态范围 $M/\#$、灵敏度 S 和折射率最大改变量 Δn_s 可以通过以下 3 个公式计算得到

$$M/\# = \tau_e\left(\frac{\mathrm{d}\sqrt{\eta}}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0} \approx \frac{\tau_e\sqrt{\eta_s}}{\tau_w}, \tag{1}$$

$$S = \left(\frac{\mathrm{d}\sqrt{\eta}}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0}\Big/ IL \approx \frac{\sqrt{\eta_s}}{\tau_w IL}, \tag{2}$$

$$\Delta n_s = \frac{\arcsin\sqrt{\eta_s}\cdot\lambda\cos\theta}{\pi L}. \tag{3}$$

这里的 τ_w 和 τ_e 为记录和擦除时间常数, I 为记录光栅时所采用的总光强, L 为晶片的厚度, λ为激光在自由空间中的波长, θ为入射光在晶体内的入射角[24,25]. 实验结果在表 1 中列出. 从表 1 可以看出, Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体具有十分优异的光折变性能. 其衍射效率 η_s, 动态范围 $M/\#$和灵敏度 S 分别达到了 76.3%, 2.87 和 0.810 cm/J. 由 LT0 晶体到 LT2 晶体, 随着 Mg^{2+}掺杂量的增大, 衍射效率逐渐增加, 而动态范围 M/#在 Mg^{2+}达到阈值浓度时获得最大值.

3.4　非挥发全息存储

Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的非挥发全息存储是采用多波长技术实现的, 测量系统在图 5 中给出[26]. 记录光光源为 Kr^+激光器发出的 476 nm 波长的蓝光, 将 476 nm 的激光通过分束镜, 变为 2 束光强相等物光和参考光, 这 2 束记录光以相同的入射角入射到晶体上, 偏振态均为水平偏振. 由 He-Ne 激光器发出的 633 nm 的红光以的布拉格匹配角照射到晶体上, 用来探测光栅的衍射效率. 光束的开关状态是通过电子快门来控制的. 记录光栅时, 物光和参考光的两个电子快门同时打开, 用于记录折射率光栅; 同时也打开 633 nm 探测光, 用来实时探测光栅衍射效率. 读取数据时, 只打开探测光光路快门, 擦除浅能级中的光栅, 固定深能级中的光栅, 得以实现非挥发读取. 在擦除过程中, 同时打开探测光和一束记录光, 抹除存储在深能级中的光栅.

考虑到晶体的吸收, 非挥发全息存储的灵敏度 S'可以表示为

$$S' = \beta\left.\frac{\mathrm{d}\sqrt{\eta}}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0}\frac{1}{I_0 d}. \tag{4}$$

表 1　Mg:Fe:Mn:$LiTaO_3$ 晶体在 476 nm 激光下的光折变性质

晶体	τ_w(s)	τ_e(s)	η_s(%)	$M/\#$	S(cm/J)	$\Delta n_s(10^{-5})$
LT0	68	282	62.5	3.27	0.409	0.426
LT0.5	62	245	65.4	3.19	0.459	0.446
LT1	51	231	68.3	3.74	0.472	0.454
LT1.5	44	146	71.6	2.80	0.677	0.471
LT2	38	125	76.3	2.87	0.810	0.497

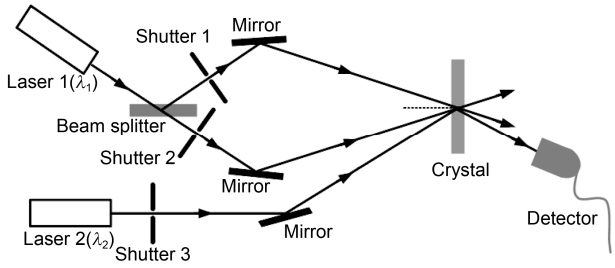

图 5　用于实现非挥发存储的多波长技术实验装置

λ_1=476 nm, λ_2=633 nm

这里 I_0 为记录光的总光强, $\beta=(\eta_f/\eta_s)^{1/2}$ 为固定因子, η_f 为固定衍射效率, η_s 为最大衍射效率[27]. 非挥发全息存储和擦除的实验结果在图 6 中给出, 图中给出了 LT0 和 LT2 晶体的实验曲线.

表 2 中列出全部 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的非挥发存储实验结果. 由表可以看出, η_s, η_f, S'的最大值分别达到了 72.0%, 62.5%和 0.335 cm/J. η_f和 S'是获得大容量全息存储的重要指标. Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的非挥发存储灵敏度为 0.198~0.335 cm/J, 比化学计量比 $LiTaO_3$ 或 Mg∶Fe∶$LiTaO_3$ 晶体高一个数量级, 固定衍射效率η_s 比单掺 Mn 的近化学计量比 $LiTaO_3$ 晶体高出 6 倍[28,29].

掺杂 $LiTaO_3$ 晶体的光折变性质主要决定于光折变敏感离子, 在近化学计量比的 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体中, Fe 和 Mn 起主导因素. 在蓝光照射下, Fe 陷阱是浅陷阱中心, Mn 陷阱是深陷阱中心. 476 nm 蓝光的光子能量较大, 足以同时激发深浅陷阱中心. 因此, 光栅可以直接以相同的相位记录在 2 个敏感中心上. 记录光栅的整体强度是记录在深浅陷阱中心上 2 套光栅的加和. 因而, 在 476 nm 波长下, 相比于单掺杂敏感离子的 $LiTaO_3$ 晶体, Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的光折变特性大大提高. Mg^{2+}没有参与电荷输运过程, 但它可以影响其他离子的浓度和占位. Mg^{2+}对光电导 σ_{ph} 有贡献, 因而, 它使得光折变灵敏度得以提高[30].

4　结论

通过红外吸收光谱 OH^-根吸收峰和居里温度的测定, 研究了近化学计量比的 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的缺陷结构. 晶体中 Mg^{2+}的阈值浓度为 1.0 mol%, 而在同成分 $LiTaO_3$ 晶体中, Mg^{2+}的阈值浓度高达 5.0 mol%. 测量了 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体在 476 nm

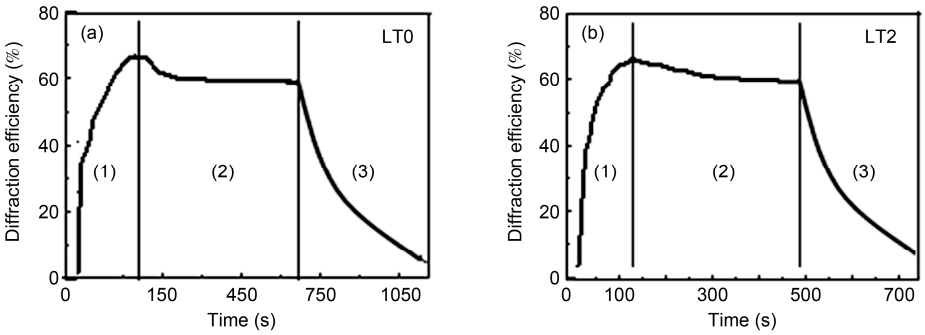

图 6　(a) LT0 和(b) LT2 晶体的非挥发全息存储性能实验曲线

采用多波长技术记录, (1) 采用两束蓝光和一束红光记录; (2) 采用一束红光读出; (3) 用一束蓝光擦除

表 2　采用多波长记录的 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的非挥发全息存储性质

晶体	η_s(%)	η_f(%)	τ_w(s)	S(cm/J)	S'(cm/J)
LT0	62.5	59.0	105	0.210	0.198
LT0.5	64.6	59.5	95	0.235	0.216
LT1	67.8	60.5	83	0.275	0.221
LT1.5	70.1	61.0	72	0.323	0.281
LT2	72.0	62.5	61	0.386	0.335

蓝光下的光折变性能. 通过比较能量转移方向和晶体+c 轴的方向, 确定空穴为主要的载流子. 476 nm 蓝光的波长较短, 光子能量较大, 足以同时激发深(Mn)、浅(Fe)陷阱中心的空穴. 相比于单掺杂 $LiTaO_3$ 晶体, Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的光折变性能有较大提高. 对于 2.0 mol%掺杂 Mg^{2+}的 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体, 其衍射效率 η_s, 光栅记录时间常数 τ_w, 动态响应范围 M/#和光折变灵敏度分别达到了 76.3%, 38 s, 2.87 和 0.810 cm/J. 采用多波长技术实现了 Mg∶Fe∶Mn∶$LiTaO_3$ 晶体的非挥发全息存储, 固定衍射效率 η_f 和光折变灵敏度 S 分别达到了 62.5%和 0.386 cm/J.

参考文献

1 He C, Yi X, Wu T, et al. Wavelength dependence of refractive index in lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$ single crystals. Opt Mater, 2014, 36: 2023–2025

2 He C J, Zhang Y G, Sun L, et al. Electrical and optical properties of Nd^{3+}-doped $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectric single crystal. J Phys D Appl Phys, 2013, 46: 245104

3 He C J, Fu X D, Xu F, et al. Orientation effect on bandgap and dispersion behavior of $0.91Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.09PbTiO_3$ single crystals. Chin Phys B, 2012, 21: 054207

4 He C J, Xu F, Wang J M, et al. Composition dependence of dispersion and bandgap properties in PZN-xPT single crystals. J Appl Phys, 2011, 110: 083513

5 Luo S H, Wang J, Shi H X, et al. Photorefractive and optical scattering properties of Zr∶Fe∶$LiNbO_3$ crystals. Opt Laser Technol, 2012, 44: 2245–2248

6 He C J, Chen H B, Sun L, et al. Effective electro-optic coefficient of $(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ single crystals. Cryst Res Technol, 2012, 47: 610–614

7 He C J, Chen H B, Bai F, et al. Composition and orientation dependence of high electric-field-induced strain in $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ single crystals. J Appl Phys, 2012, 112: 126102

8 Kukhtarev N, Markov V, Odulov S, et al. Holographic storage in electrooptic crystals. I. steady state. Ferroelectrics, 1978, 22: 949–960

9 Kukhtarev N, Markov V, Odulov S, et al. Holographic storage in electrooptic crystals. II. beam coupling—light amplification. Ferroelectrics, 1978, 22: 961–964

10 Hsu W, Chen Z, Wu C, et al. Optical Properties of Mg, Fe, co-doped near-stoichiometric $LiTaO_3$ single crystals. Materials, 2012, 5: 227–238

11 Fang S, Wang B, Zhang T, et al. Growth and photorefractive properties of Zn, Fe double-doped $LiTaO_3$ crystal. Opt Mater, 2006, 28: 207–211

12 Dittrich P, Koziarska-Glinka B, Montemezzani G, et al. Deep-ultraviolet interband photorefraction in lithium tantalate. J Opt Soc Am B, 2004, 21: 632–639

13 Dittrich P, Montemezzani G, Habu M, et al. Sub-millisecond interband photorefraction in magnesium doped lithium tantalate. Opt Commun, 2004, 234: 131–136

14 Juvalta F, Koziarska-Glinka B, Jazbinšek M, et al. Deep UV light induced, fast reconfigurable and fixed waveguides in Mg doped $LiTaO_3$. Opt Express, 2006, 14: 8278–8289

15 Hsu W, Chen Z, You C, et al. Growth and photorefractive properties of Mg, Fe co-doped near-stoichiometric lithium tantalate single crystals. Opt Mater, 2010, 32: 1071–1076

16 Yan T, Liu H, Wang J Y, Zheng F F, Yao S H, Xia Z R, Wu J B, Boughton R I. Influence of chemical reduction on optical and electrical properties of LiTaO3 crystal. J Alloy Compd, 497: 412–415

17 Baumer C, David C, Betzler K, et al. Composition dependence of the OH-stretch-mode spectrum in lithium tantalate. Phys Stat Sol, 2004, 201: R13–R16

18 Liu Y, Kitamura K, Takekawa S, et al. Two-color photorefractive properties in near-stoichiometric lithium tantalate crystals. J Appl Phys, 2004, 95: 7637–7644

19 Barns R L, Carruthers J R. Lithium tantalate single crystal stoichiometry. J Appl Cryst, 1970, 3: 395–399

20 Bordui P F, Norwood R G, Bird C D, et al. Stoichiometry issues in single crystal lithium tantalate. J Appl Phys, 1995, 78: 4647–4650

21 Wohlecke M, Corradi G, Betzler K. Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals.

Appl Phys B, 1996, 63: 323–330
22 He C, Zhou Z, Liu D, et al. Photorefractive effect in relaxor ferroelectric $0.62Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.38PbTiO_3$ single crystal. Appl Phys Lett, 2006, 89: 261111
23 Jia H, Sun L. Photorefractive effect of ion-doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ single crystals (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2012, 42: 333–338
24 Fan Y X, Xu C, Wang Y J, et al. Influence of ZnO codoping on growth and holographic properties of Ru/Fe double-doped $LiNbO_3$ single crystals. J Cryst Growth, 2011, 318: 657–660
25 Xu C, Zhang C, Dai L, et al. OH^- absorption and nonvolatile holographic storage properties in Mg:Ru:Fe:$LiNbO_3$ crystal as a function of Mg concentration. Chin Phys B, 2013, 22: 054203
26 Tian H, Jia J S, Cui X, et al. Temperature influence on the voltage-controlled diffractive property of Mn-doped potassium sodium tantalate niobate crystal. Opt Mater, 2013, 35: 2425–2428
27 Sun X, Luo S, Jiang Y, et al. Enhancement of nonvolatile blue photorefractive properties in $LiNbO_3$:In:Fe:Cu crystals. Appl Phys B, 2008, 92: 83–87
28 Zhang T, Dong Y, Geng T, et al. Growth and holographic data storage properties of near-stoichiometric $LiTaO_3$ crystals doped with Mn. Mater Chem Phys, 2009, 114: 257–260
29 Buse K, Adibi A, Psaltis D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. Nature, 1998, 393: 665–668
30 Liu Y W, Zhou Y Y, Zhu M J, et al. Experimental investigation of the photochromic effect and two-color holographic recording in near-stoichiometric $LiNbO_3$:Fe:Mn crystals. J Nonlinear Optic Phys Mat, 2012, 21: 1250052

Nonvolatile photorefractive properties of triply doped stoichiometric lithium tantalate single crystals

JIA Hong

College of Electrical Engineering, Suihua University, Suihua 152061, China

Triply doped Mg:Fe:Mn:$LiTaO_3$ crystals with near stoichiometry were grown by the top seeded solution growth technique. Defect structure was investigated by infrared absorption spectra and Curie temperature. Using blue laser as light source, excellent photorefractive properties were obtained. Nonvolatile holographic storage properties were investigated by dual wavelength technique. High fixed diffraction efficiency and sensitivity were acquired. The energy of blue light is high enough to excite holes of deep (Mn) and shallow (Fe) trap centers, which enhance dramatically blue photorefractive properties and nonvolatile holographic storage. Mg^{2+} ion is no longer damage resistant under blue laser, but enhances photorefractive characteristics. Using 476 nm laser to record grating, 633 nm laser as reading light, the fixed diffraction efficiency of 62.5% was obtained in 2 mol% Mg^{2+} doped crystal, the sensitivity of nonvolatile holographic storage was improved to 0.335 cm/J.

$LiTaO_3$ crystal, defect structure, photorefractive property, nonvolatile holography

doi: 10.1360/N092014-00301