

高价态离子掺杂铌酸锂晶体光折变性能的研究进展

田 甜¹, 方辰恺¹, 张 杰¹, 王维维², 伍霆锋¹, 徐家跃¹

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418; 2. 石家庄铁道大学 数理系, 石家庄 050043)

摘 要: 铌酸锂(LiNbO₃, LN)是一种集声光、电光、弹光、光折变等优越物理特性于一身的多功能晶体, 不仅被誉为“光学硅”, 更有学者提出人类正在进入“铌酸锂谷”时代, 其优异的光电性能使基于其的各类光电器件在人工智能、光电混合集成等新兴领域具有广阔的应用前景。光折变效应是 LN 晶体非常重要的特性。随着基于 LN 的光电器件向微纳级尺寸迅速发展, 光折变效应在微纳级尺寸也已逐渐显现。LN 单晶是在非绝缘体上采用铌酸锂单晶薄膜(Lithium Niobate on Insulator, LNOI)技术制备各类器件的基材, 可通过掺杂合适的杂质离子来调控光折变性能。相对于传统的低价态阳离子(化合价<铌离子+5 价), 近年来发现掺入高价态阳离子(化合价≥铌离子+5 价)更有利于提升 LN 晶体的光折变性能。本文综述了已有报道的高价态阳离子掺杂 LN 晶体光折变性能的研究成果, 归纳总结出掺钒、钼、铀、铋等高价态离子可以显著提升 LN 晶体的光折变性能, 尤其是能够有效缩短光折变响应时间, 这有利于 LN 在微环谐振器、可编程光子器件、非线性光子器件等微纳器件领域的应用。同时, 提出未来可围绕高价态离子掺杂 LN, 在高质量大尺寸晶体生长技术、光折变机理、其他具有孤对电子的离子掺杂、基于高价态离子掺杂 LN 的光电器件这四方面进行研究。

关 键 词: 铌酸锂晶体; 高价态离子; 光折变性能; 综述

中图分类号: O734 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)10-1079-18

Research Progress on Photorefraction of Lithium Niobate Crystal Doped with High Valence Ion

TIAN Tian¹, FANG Chenkai¹, ZHANG Jie¹, WANG Weiwei², WU Tingfeng¹, XU Jiayue¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Department of Mathematics and Physics, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: Lithium niobate (LiNbO₃, LN) is an artificial crystal with excellent physical properties, such as acousto-optic, electro-optic, piezoelectric, and photorefractive performance. It is not only seen as "optical silicon", but also suggests that humans are entering the era of "Lithium Niobate Valley". Its excellent optoelectronic properties have a wide potential application in emerging fields, such as artificial intelligence and photoelectric hybrid module. Photorefraction was found and proved to be an important property of LN crystal. With development of optoelectronic devices based on LN to micro- and nano-scale, photorefractive effect has gradually appeared. Single crystal LN is the basic material for preparing various devices taking advantage of lithium niobate on insulator (LNOI). The

收稿日期: 2024-12-18; 收到修改稿日期: 2025-01-02; 网络出版日期: 2025-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(52372013); 上海市自然科学基金(22ZR1460600)

National Natural Science Foundation of China (52372013); Natural Science Foundation of Shanghai (22ZR1460600)

作者简介: 田 甜(1985-), 男, 教授. E-mail: tiant@sit.edu.cn

TIAN Tian (1985-), male, professor. E-mail: tiant@sit.edu.cn

通信作者: 徐家跃, 教授. E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

XU Jiayue, professor. E-mail: xujiayue@sit.edu.cn

photorefractive properties can be adjusted by doping appropriate impurity ions. Compared with normal ions (valence $< +5$ (valence of niobium ions)), incorporation of high-valence ions (valence $\geq +5$) can be more beneficial to improve photorefractive performances of LN crystals in recent years. This paper summarizes research progress of high-valence ion-doped LN crystals of which doping with V, Mo, U, and Bi ions can effectively adjust their photorefractive properties, suitable for designing micro-ring resonators, optically programmable photonic components, nonlinear photonic devices, and other micro- and nano-scale devices. Finally, based on above advances in high-valence ion doped LN, further research may achieve unprecedented improvements in four aspects: high-quality and big-size crystal growth, photorefractive mechanism, ion doping with lone-pair electrons, and novel optoelectronic devices.

Key words: lithium niobate crystal; high valence ion; photorefractive performance; review

LN 晶体是一种集电光、声光、弹光、压电、铁电、非线性光学、光折变效应等优良物理特性于一身的多功能人工晶体^[1-9], 其具有物理化学性质稳定、易加工、价格低廉、易生长成大晶体等优点^[8-12], 不仅在 2002 年被 Nature Materials Update 评价为全能的“光学硅”材料^[13], 而且 2017 年哈佛大学更是提出人类正在进入“Lithium Niobate Valley(铌酸锂谷)”时代^[14]。伴随着世界各国在 LN 相关技术创新上的不断投入, 相关产业不断发展, LN 在声表面滤波器、光波导、电光调制器、谐振器、纳米器件、半导体器件、光学芯片、生物传感器等多个领域实现广泛应用^[15-24]。图 1 为 LN 晶体诞生至今作为光子材料的应用发展历程^[22]。

LNOI 具有体积小、集成性强、可集成器件种类多、高电光系数、低损耗、低驱动电压等优点^[25-30], 尤其是随着人工智能(AI)和光电混合集成技术的不断发展, 基于 LNOI 的各类光电器件具有广阔的应用前景^[31-33], 也成为了国内外学者研究的热点。南开大学许京军教授团队^[34]在两个不同半径的掺铟 LNOI 微环中实现了 C 波段单模激光器。南京大学祝世宁院士团队^[35]首次研制出 LN 量子光学芯片, 其生产线也已于 2024 年在南京江北新区投用, 这意味着 LN 光子芯片的产业化已逐步实现^[36]。山东大学胡卉团队首次开发出大尺寸高质量的纳米级 LN 薄膜, 该薄膜已由济南晶正公司实现量产^[37]。上海新硅聚合半导体公司也已掌握 LN 薄膜异质衬底

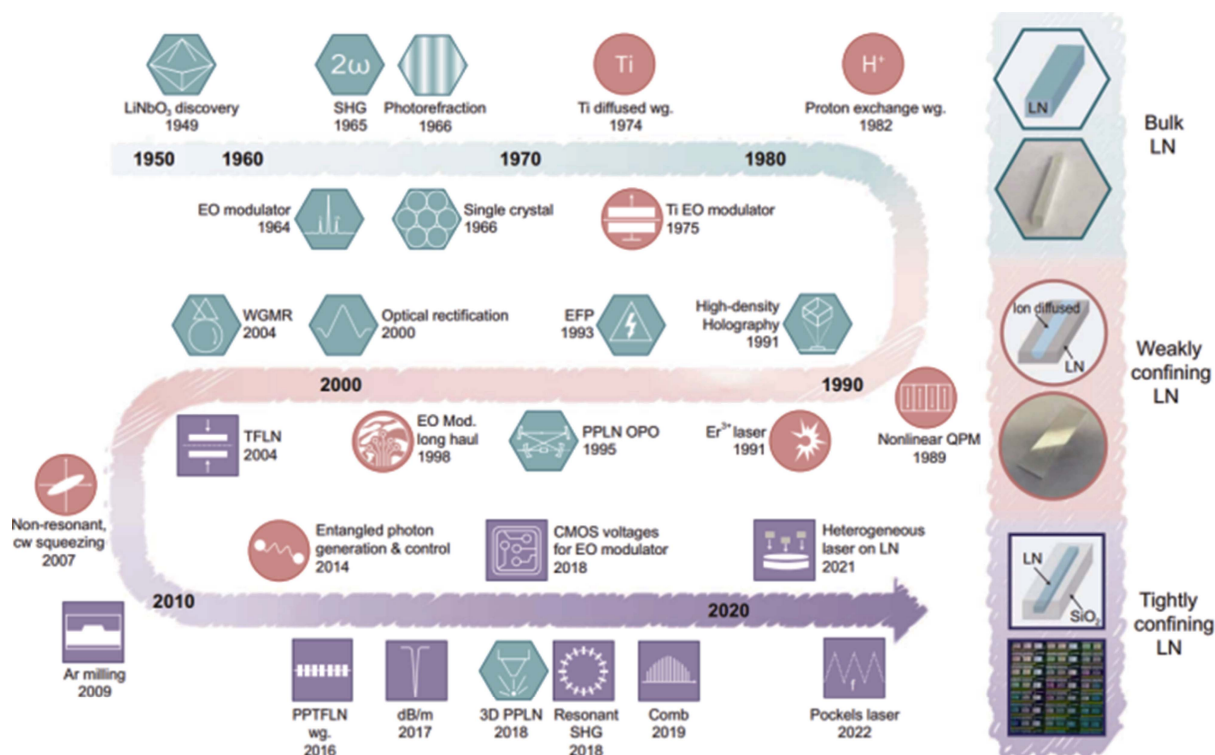


图 1 铌酸锂晶体光子材料的应用发展时间轴^[22]

Fig. 1 Timeline of LN as a photonic material^[22]

结构及其制备方法, 并实现了产业化^[38]。华东师范大学程亚团队^[39]则通过将超构表面和 LN 光子芯片结合, 实现了 GHz 速度级别的光场调控。南开大学张国权教授团队^[20]通过极化反转畴的方式, 实现了在 LN 薄膜上制备 p-n 结。哈佛大学 Wang 等^[8]基于 LNOI 成功实现了纳米级硅基单片 LN 电光调制器的制备。Thomaschewski 等^[40]通过在 LN 单晶薄膜上制备金电极, 实现了等离子体电光定向耦合器的制备。上述研究成果对于拓宽延伸 LN 应用领域具有重要价值, 而部分成果已经走出实验室, 迈向产业化。

光折变效应是 LN 晶体重要特性之一, 该效应最早由 Ashkin 等^[41]于 1966 年在 LN 体单晶中发现。从此, 很多有关光折变效应的研究都围绕着 LN 体单晶展开。目前已有多篇文献报道证实, 光折变效应对基于 LN 的微纳级器件性能有直接影响^[42-45]。例如, Jiang 等^[42]发现, 在基于铌酸锂的微纳级谐振器中, 光折变的弛豫时间为 20.85 ms, 比宏观器件小三个数量级, 更容易实现快速光折变响应, 这为其片上全光功能的应用提供了潜力。Xu 等^[44]发现在低温下的高品质因子(Q)LN 环形谐振腔中, 光折变效应会直接引起腔内布拉格散射, 可通过快速光折变响应形成周期性折射率光栅, 这虽然对于有些器件应用是不利的, 但其为可编程光子元件领域提供了新思路。Hou 等^[46]通过紫外光下快速光折变效应将高 Q 薄膜 LN 微盘的带宽提升至 256 kHz, 并实现了 LN 薄膜上快速稳定的激光谐振腔锁定, 这为全光信号调制以及非线性集成光子学的应用开辟了新路径。Wang 等^[47]利用 LN 中热光学非线性和光折变效应的相互作用, 设计了基于 LN 芯片微环谐振器(Micro-ring Resonators, MRRs)的储备池计算方案, 并通过数值计算模拟证明其可行性。因此, 对微纳级 LN 器件的研究, 已不能忽视光折变特性^[45]。掺杂技术是调控 LN 晶体光折变性能的有效手段, 这实质上是对晶体中缺陷的调控^[45]。

众所周知, 由于 LN 同成分共熔点并不是在化学计量比^[48], 通常情况下生长 LN 晶体的[Li]/[Nb]比小于 1, 这意味着晶体天生缺锂^[49]。基于此, 1968 年 Lerner 等^[50]提出了锂空位模型, 他们的主要观点是缺少锂直接导致产生锂空位, 同时会有一部分铌进入锂位形成反位铌($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$)缺陷来维持电荷平衡, 因此 LN 中的主要本征缺陷为锂空位和反位铌。该模型的观点得到后续实验的支撑, 并获得了最广泛认可^[51-55]。一般来说, LN 晶体结构中 $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ 键的强度大约是 $\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-}$ 键的 5 倍, 这也导致绝大部分低价态掺杂离子掺入 LN 时, 都会优先占据锂位^[56]。

早期, 人们对 LN 晶体光折变性能的研究一般是基于锂位实施掺杂, 如掺杂铁、铜、铈、锰等离子^[57-60], 通常都低于铌离子的+5 价。其中最著名的是铁离子, 它显著提升了 LN 的光折变灵敏度, 缩短了响应时间^[61-62]。

近年来, 人们发现掺入高价态($\geq$ 铌离子的+5 价)阳离子可实现基于铌位的掺杂。它们通过占据铌位能够形成新的缺陷结构, 并调控光折变性能^[45]。目前, 已报道的常规高价态掺杂离子主要包括 V、W、Mo、U、Tb 等。而 W、Bi 离子由于其最外层有两个价电子($6s^2$), 容易形成孤对电子, 而孤对电子效应也可改变 LN 的晶格与缺陷电荷分布^[63-65], 因此被认为是一种特殊形式的高价态离子。本文综述了以上高价态离子掺杂调控 LN 晶体性能的研究进展。

1 掺钒铌酸锂晶体

Dong 等^[66-67]通过提拉法, 以 V_2O_5 为原料, 以同成分的锂铌比([Li]/[Nb]=48.38/51.62)生长出不同浓度的掺钒铌酸锂(LN:V)晶体, 并在 1170 °C 下对这些晶体以 15 mA 的电流极化 15 min, 随后研究这些晶体的光折变性能。全息实验结果表明, LN:V 可以实现紫外波段(351 nm, 总写入光强 $583 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 0.16 s 的快速光折变响应以及在可见波段(总写入光强 $472 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 0.57 s 的光折变响应, 如图 2 所示。LN:V 晶体具有快速的响应和较高的灵敏度, 相较于以往的低价态单掺 LN 晶体有较大提升, 有望成为一种全息存储材料。作者认为, LN:V 晶体能实现较快光折变响应是因为 V_{Nb} 和 V_{Li} 离子作为更稳定的非本征光折变中心, 比 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 固有缺陷具有更高的电子捕获能力和更低的缺陷形成能力。X 射线光电子能谱(XPS)和光谱测试结果显示, LN:V 晶体中存在 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 三种价态的离子。研究表明, LN:V 晶体中的光折变效应载流子为电子, 迁移机制为扩散机制^[66]。

Araujo 等^[68]利用原子间电势, 对 LiNbO_3 中 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 和 V^{5+} 掺杂进行了计算机建模研究, 并预测了掺杂离子所占据的位置和相关的电荷补偿形式。研究表明 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 通过电荷自补偿形式占据锂位, V^{5+} 可以进行铌位掺杂, 并且不需要电荷补偿。Fan 等^[69]利用 LN:V 的混合密度泛函理论, 围绕晶体的掺杂构型、相对稳定性、电子结构及其固有点缺陷的相互作用等进行了计算分析, 发现 V 占据锂位产生的缺陷 V_{Li} 形成能出现了 Negative U 效

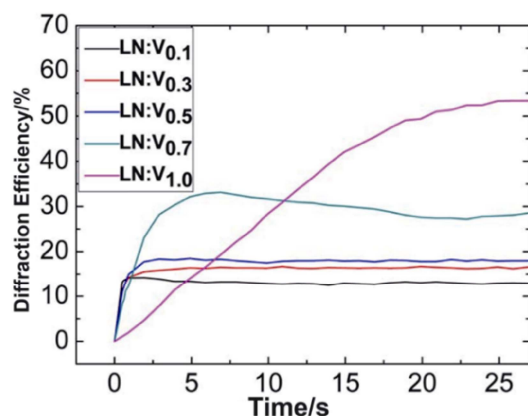
图 2 LN:V 晶体衍射效率与时间的关系^[66]

Fig. 2 Time dependence of diffraction efficiency of LN:V crystals^[66]

应, 该效应通常表明在晶格内部会出现较大的晶格弛豫, 只有+4 和+2 价带电的 V 缺陷在锂位是稳定的。研究人员针对 V_{Li} 的 Negative U 效应研究了 V_{Li}^{4+} 、 V_{Li}^{3+} 、 V_{Li}^{2+} 和 Nb_{Li}^{4+} 的局部结构弛豫, 如图 3 所示^[69]。从图中可以看出, 引入钒导致氧八面体收缩显著。钒和氧的电负性比较接近, 形成的 V-O 的电负性相对强于 Nb-O, 导致 V 与相邻 Nb 原子沿 Z 轴方向(Nb_A)距离有所增加, V_{Li}^{4+} 周围的氧八面体收缩相对于 Nb_{Li}^{4+} 更加明显。这些研究结果都为日后掺钒系列 LN 晶体的光折变机理研究提供了理论指导。

Saeed 等^[70]使用 V_2O_5 、 MgO 为原料, 以同成分比例, 通过提拉法生长了一系列钒镁双掺铌酸锂晶体 (LN:V, Mg), 并在 1150 °C 下对这些晶体以 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度极化 15 min 后进行测试。光折变性能测试结果表明, 在总写入光强 $500 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、激光波长 488 nm 的条件下, 掺入摩尔分数 0.1% V_2O_5 和 6.0% MgO 的 LN 晶体的光折

变响应时间可以缩短至 80 ms, 如图 4 所示。而对于其他浓度, 当 Mg 元素低于其掺杂阈值时, LN:V, Mg 的响应时间甚至比单掺杂更长。但是当 Mg 元素高于其掺杂阈值时, LN:V, Mg 晶体响应时间会大幅度缩短。最明显的表现是, OH 吸收谱峰从 3484 cm^{-1} 右移至 3535 cm^{-1} , 如图 5(a)所示。钒镁双掺晶体的双光束耦合的光能量传递曲线如图 5(b)所示, 光照能量从 I_S 向 I_R 转移, 即能量向晶体-c 方向发生转移, 表明晶体内部扩散机制占据主导地位, 电子是主导载流子。由于晶体内部存在大量的本征缺陷, 例如反位铌 (Nb_{Li}^{4+})、小极化子、双极化子等, 这些内在缺陷可能在低掺杂离子浓度的情况下, 降低电子迁移速率, 从而降低其光折变性能。因此, 采用双掺可以极大地消除晶体内部本征缺陷, 提升晶体的光折变性能^[71]。与钒离子共掺, 当 Mg^{2+} 掺入浓度较低时, 晶体的光折变性能反而会降低。这时 Mg^{2+} 进入晶格内部, 会将 Nb_{Li}^{4+} 推向正常的 Nb 位, 但同时也会将部分快响应的 V_{Li}^{4+} 、 V_{Li}^{3+} 、 V_{Li}^{2+} 推向 Nb 位, 导致晶体快响应的光折变中心减少, 因而晶体响应时间会比单掺 V 长。而当 Mg^{2+} 掺入浓度升高时, 随着更多 Nb_{Li}^{4+} 被推到 Nb 位, 晶体内部的本征缺陷减少, 从而缩短光折变响应时间。而当 MgO 的掺杂浓度达到 6.0%(摩尔分数)时, 所有 Nb_{Li}^{4+} 都被推到 Nb 位, V_{Li}^{4+} 、 V_{Li}^{3+} 、 V_{Li}^{2+} 进入 Nb 位形成新的 V_{Nb}^{2-} 、 V_{Nb} 、 V_{Nb}^0 缺陷, 其中 V_{Nb}^0 为中性电子, 不参与电荷运输。

上述研究表明, 掺钒系列 LN 晶体可将其可见与紫外波段的光折变响应时间缩短至毫秒量级, 并可实现全波段的全息存储, 但其饱和衍射效率不及 LN:Fe 等晶体^[57]。

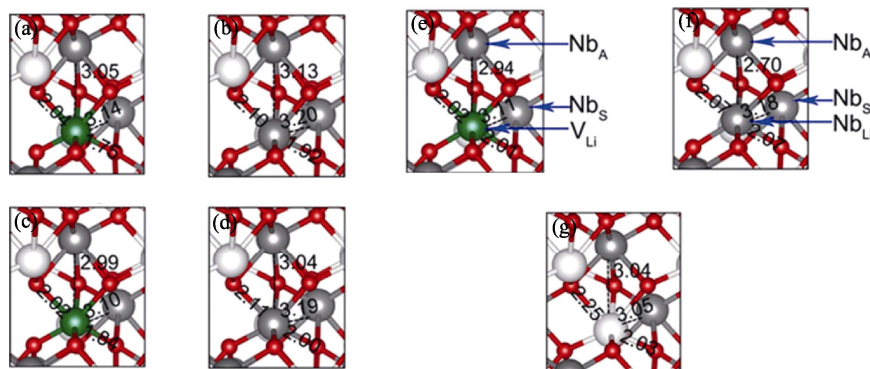
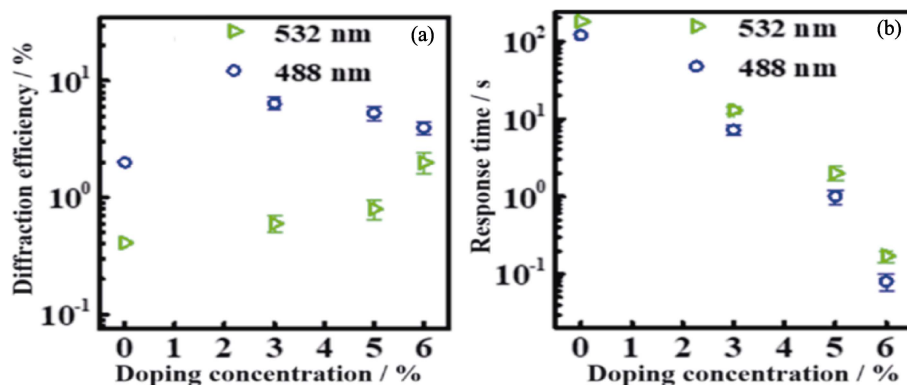
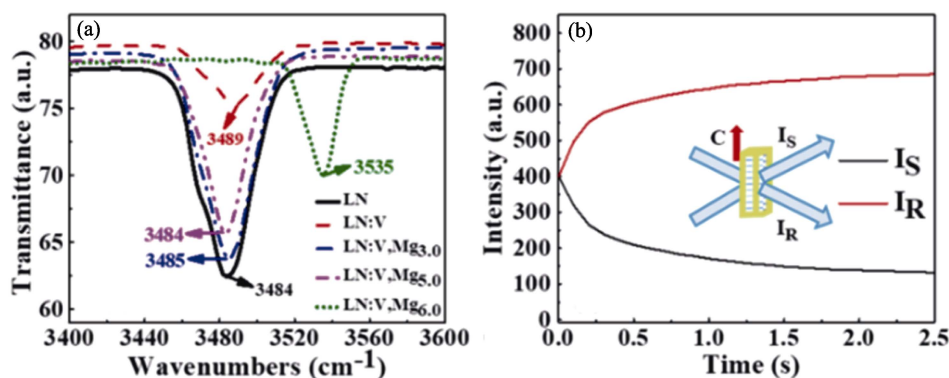
图 3 V_{Li} 、 Nb_{Li} 晶格与通过 HSE06 自旋极化计算的铌酸锂主体晶格结构对比^[69]

Fig. 3 Comparison between the local lattice distortions of V_{Li} , Nb_{Li} and the bulk $LiNbO_3$ calculated by spin-polarized HSE06^[69]

(a) Lattice of V_{Li}^{4+} ; (b) Lattice of Nb_{Li}^{4+} ; (c) Lattice of V_{Li}^{3+} ; (d) Lattice of Nb_{Li}^{3+} ; (e) Lattice of V_{Li}^{2+} ; (f) Lattice of Nb_{Li}^{2+} ; (g) Lattice of bulk lithium niobate. Red balls refer to O, green balls refer to V, grey balls refer to Nb, and white balls refer to Li

图 4 CLN 和 LN:V, Mg 晶体在 532 和 488 nm 处的光折变性能^[70]Fig. 4 Photorefractive properties of CLN and LN:V, Mg crystals measured at the wavelength of 532 and 488 nm^[70]
(a) Diffraction efficiency; (b) Response time图 5 CLN、LN:V 和 LN:Mg, V 晶体的 OH⁻吸收光谱图和双光束耦合的光能量传递曲线^[70]Fig. 5 OH⁻ absorption spectra and light energy transfer curves for two-beam coupling of CLN, LN:V and LN:Mg, V crystals^[70]
(a) OH⁻ absorption spectra; (b) Light energy transfer curves

2 掺钨铌酸锂晶体

Xue 等^[72]通过对 LN 的结晶学数据、结构特征和组成化学键的结合情况进行分析,发现 W⁵⁺离子掺进 LN 晶体时,会优先占据铌位。Kling 等^[73-75]对掺钨铌酸锂(LN:W)晶体的制备与缺陷结构开展了一系列研究。该团队采用扩散法,在真空条件下将同成分 LN 置于 W 床 2.5 h,同时使用 1.2 A 的直流电流加热,使 W 扩散进入 LN 晶格,成功制备出 LN:W 晶体。随后通过卢瑟福背散射光谱(RBS)法对晶体的不同角度进行扫描,结果在<01 $\bar{1}$ 0>、<02 $\bar{2}$ 1>、<11 $\bar{2}$ 0>方向上,Nb 和 W 的位置几乎重叠,说明 W 进入 LN 晶格会占据 Nb 位,如图 6(a)所示。该团队^[74]采用离子注入法,在室温下将 100 keV ¹⁸⁶W⁺离子注入同成分 LN,成功制备出 LN:W 晶体,并通过计算机模拟 Nb 离子和 W 离子的占位,证明了 W 在其晶格位置上取代了 Nb,排除了占据 Li 位的可能性,如图 6(b)所示。该团队^[75]还以 WO₃ 为掺杂原料,成功生长出 LN:W 晶体(该研究未详细介绍其生长

方法),并对其进行 RBS 测试。该测试结果与之前的实验结果一致,研究人员认为杂质价态是占据晶格位置的決定因素。上述研究中,W 为+6 价,W⁶⁺的离子半径与 Nb⁵⁺相近,符合 W 占据 Nb 位的基本条件。

Huang^[76]通过提拉法生长了一系列同成分和近化学计量比掺钨铌酸锂(CLN:W 和 SLN:W)晶体,并发现 CLN:W_{2.0} 的响应时间最短,其可在 488 nm (400 mW·cm⁻²)下实现 0.8 s 的光折变响应,但 CLN:W 系列的最大饱和衍射效率不超过 20%,如图 7 和图 8 所示。另外,CLN:W_{2.0} 在 532 nm 下的抗光损伤阈值可达 3.6×10^4 W·cm⁻²,与 LN:Mg_{4.6} 处于同一数量级。而 SLN:W 系列晶体的光折变性能和抗光损伤能力不及 CLN:W。XPS 分析表明,W 离子在 LN 晶体中呈现+4、+6 两种价态。

上述研究表明,单掺钨 LN 晶体可实现可见波段的毫秒级光折变响应,并具有较高的抗光损伤能力。钨离子可实现基于铌位掺杂,并具有多种价态,与掺铌 LN 晶体类似,具体详见“掺铌铌酸锂晶体”部分。

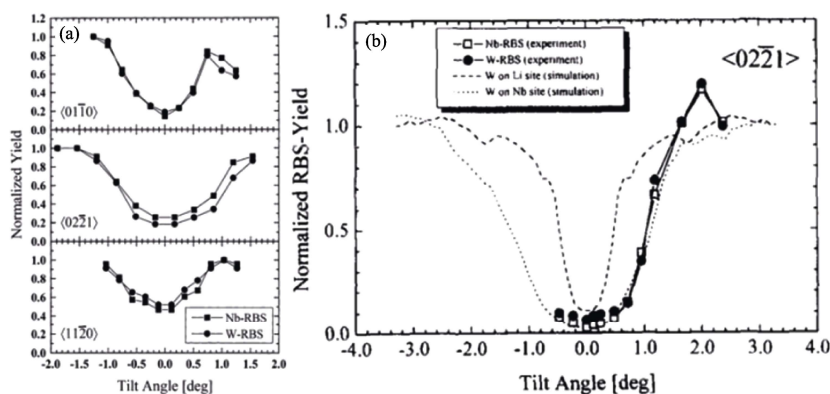


图 6 沿 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 、 $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向对 Nb 和 W 的 RBS 角度扫描结果与 $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ 方向 Nb 离子和 W 离子占位计算机模拟^[73-74]

Fig. 6 Angular scans for Nb- and W-RBS along the $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, $\langle 02\bar{2}1 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ axial directions, and computer simulation of the occupancy of Nb and W ions in the direction of $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ ^[73-74]

(a) Angular scans; (b) Occupancy simulation

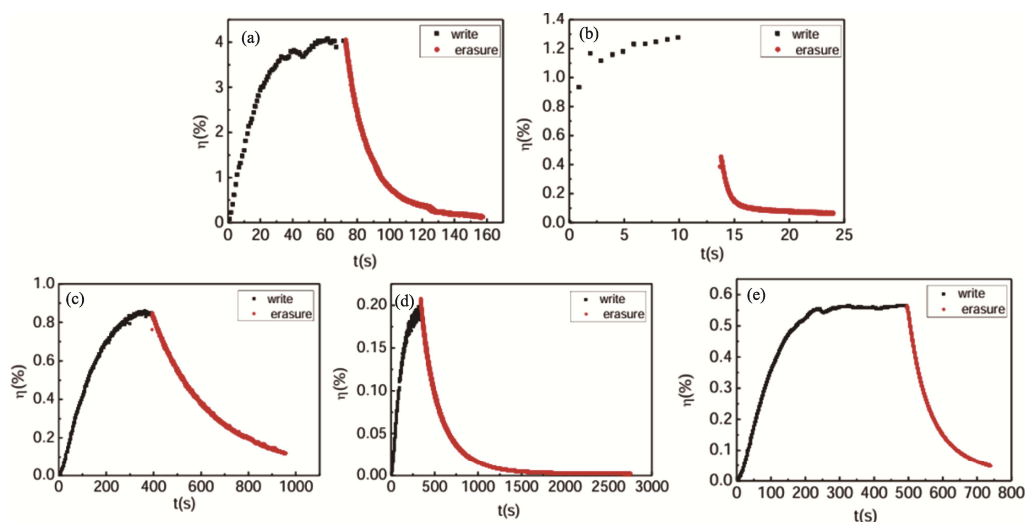


图 7 波长 532 nm 下 CLN:W 的衍射效率与时间的关系^[76]

Fig. 7 Time dependence of diffraction efficiency of CLN:W crystals measured at the wavelength of 532 nm^[76]

(a) CLN:W_{0.5in}; (b) CLN:W_{2.0in}; (c) CLN:W_{0.5out}; (d) CLN:W_{2.0out}; (e) CLN:W_{3.0in}

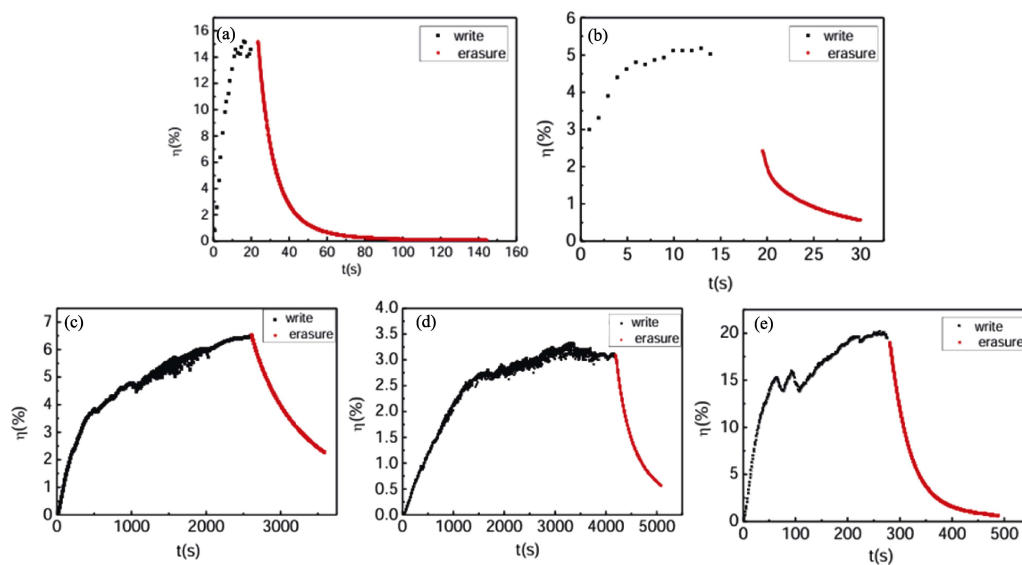


图 8 波长 488 nm 下 CLN:W 的衍射效率与时间的关系^[76]

Fig. 8 Time dependence of diffraction efficiency of CLN:W crystals measured at the wavelength of 488 nm^[76]

(a) CLN:W_{0.5in}; (b) CLN:W_{2.0in}; (c) CLN:W_{0.5out}; (d) CLN:W_{2.0out}; (e) CLN:W_{3.0in}

3 掺钼铌酸锂晶体

Tian 等^[77]以 MoO_3 为掺杂原料, 通过提拉法生长出不同浓度的同成分掺钼铌酸锂(LN:Mo)晶体, 并对其从紫外到可见波段(351、488、532、671 nm)的光折变性能进行研究, 发现 LN:Mo 可在紫外到可见波段实现多波段全息存储, 如图 9 所示。经过 145 mA 电流极化, 掺杂摩尔分数 0.5% MoO_3 的 LN:Mo 在波长 351 nm、总写入光强 $640 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, 光折变响应时间可缩短至 0.35 s, 饱和衍射效率为 60.7%, 为该研究的最佳性能数据。LN:Mo 晶体的响应时间比 LN:V 晶体稍短, 但衍射效率却高得多。此外, 研究发现, LN:Mo 晶体中 Mo 离子以 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{6+} 三种形式存在。该研究还对 LN:Mo 晶体的缺陷结构进行分析, 发现 Mo^{6+} 在进入晶格时会优先占据 Nb 位形成 $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+}$ 缺陷, 充当新的光折变中心, 从而提升晶体的光折变性能。

国内外多位学者通过理论计算对 LN:Mo 晶体的缺陷结构进行研究。Wang 等^[78]基于第一性原理, 对 LN:Mo 晶体缺陷结构的取代位偏好、电子结构和晶格畸变等进行研究, 并进行了理论计算。研究发现, Mo 离子在 Nb_{Li} 、正常 Li 位和 Nb 位点的缺陷形成能是衡量占位的重要指标, Mo 在取代 Nb 位置上有着优先权, 而且 Mo^{5+} 和 Mo^{6+} 在 LN 中可以稳定存在, 如图 10 所示。对比之前掺杂离子占据 Li 位, LN:Mo 形成 Mo_{Nb} 所需的能量低于 Mo_{Li} , 形成能越低越稳定, 据此可以得出在晶格中 Mo_{Nb} 的稳定性优于 Mo_{Li} 。除此以外, 该研究还对 LN:Mo 晶体中的 Mo_{Li} 和 Mo_{Nb} 点缺陷进行了模型建立和系统分析。发现当 Mo 掺杂浓度较低时, Mo_{Li} 与 Mo_{Nb} 点缺陷可

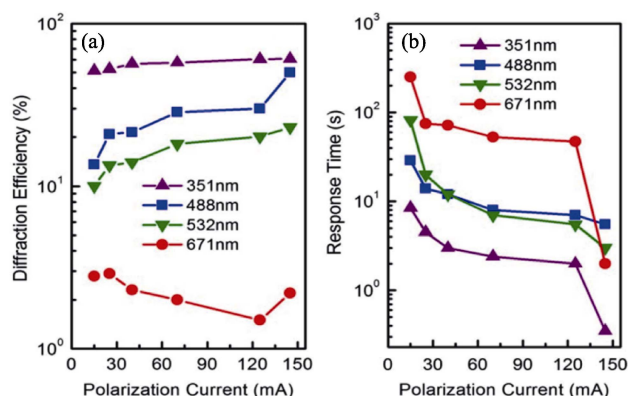


图 9 LN:Mo 晶体从紫外到可见光的光折变特性^[77]

Fig. 9 Photorefractive properties of LN:Mo crystals from UV to visible^[77]

(a) Diffraction efficiency; (b) Response time

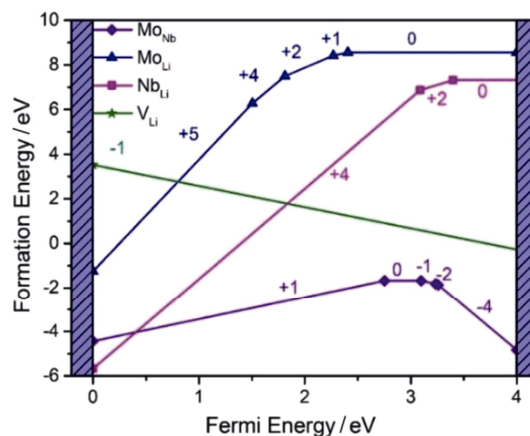


图 10 LN:Mo 各占位形成能^[78]

Fig. 10 Formation energies of LN:Mo^[78]

以在 LN:Mo 晶体中共存, Mo_{Li} 引入的杂质能级比 Mo_{Nb} 引入的杂质能级更深, 且在晶体中可以同时引入, 这在光折变效应中发挥了重要作用。此外, $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+}$ 捕获电子形成的小极化子作为光折变中心会带来更快的响应速度, 而 Mo_{Li} 大多以双极化子形式存在, 这是 LN:Mo 晶体光折变效应良好的部分原因。由于 Mo 离子优先占据 Nb 位, 掺杂 Mo 离子会引入额外的反位铌, 因此更多的本征缺陷会充当光折变中心。电子受光照激发进入导带进行迁移并被缺陷捕获, 电子迁移速率下降。因此, 单掺 Mo 虽然提升了晶体的光折变响应速度, 但是响应速度却在秒级别。图 11 展示了未掺杂 LN 和掺 Mo 后 LN 中不同缺陷对的能带结构^[78]。比较三种缺陷对晶体能带的影响可以发现, 引入 $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+}$ 点缺陷并没有在带隙中出现明显的能级, Mo 离子分布在导带并与导带重合, 当电子转移时, Mo 离子可以在紫外区域产生额外吸收。 $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 缺陷对的表现与 $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+}$ 点缺陷差异不大。在部分 $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+} + \text{V}_{\text{Li}}$ 缺陷对中, 可以看出在带隙中引入了新能级。这些缺陷能级为电子跃迁到导带提供了可能性, 对应于 LN:Mo 的可见区域吸收峰, 这也验证了 Tian 等^[77]的全息实验结果。由于 LN:Mo 独特的掺杂特性, Mo_{Nb} 比 Mo_{Li} 拥有更强的捕获电子能力, 但是两者又都可以存在于晶体内部, 且可以作为光折变中心增强晶体光折变性能, 因此晶体内部至少存在两种光折变中心。为了解 Mo 取代 Nb 位对整个晶格产生何种影响, 该研究还分析了部分点缺陷的局部弛豫, 如图 12 所示。图 12(a) 是原始的局部弛豫, 图 12(b~d) 分别对应 Mo 占据 Nb 位形成不同点缺陷的局部弛豫图。由图 12(b) 可知, Mo—O 键长短于 Nb—O, 但是由于 Mo—O 的共价键强于 Nb—O, 与 Nb、Mo 共同连接氧的 Nb—O 键增加。

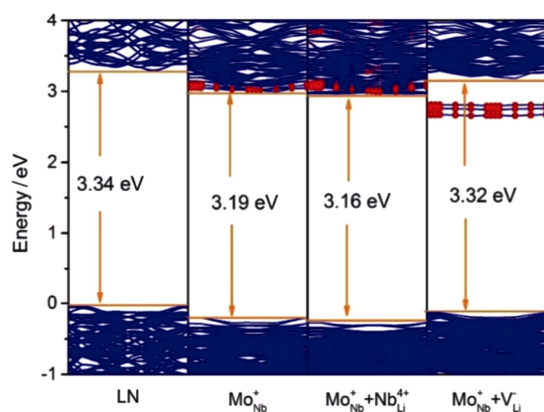
图 11 LN:Mo 中不同缺陷对的能带结构图^[78]

Fig. 11 Band structure diagrams of different defect pairs in LN:Mo^[78]

从图 12(b~d)中均可以看出 Mo 离子掺入晶格会导致 $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+}$ 缺陷周围的氧八面体明显收缩, 研究点缺陷引起的晶格畸变可为后续探究晶体光折变中心奠定基础。

Li 等^[79]基于自旋极化密度泛函理论研究了 LN:Mo 的优先取代位、掺杂稳定性、晶格弛豫、电子结构和极化子, 并对 LN:Mo 中不同极化子和点缺陷进行了理论计算, 比较了 Mo 取代正常 Nb 位和正常 Li 位的转移能量, 发现 Mo 取代 Nb 位相对于 Li 位, 有着更强的位点取代偏好。该结论与 Wang 等^[78]得出的结论类似。这种位点取代偏好可能部分源于 Mo 和 Nb 相近的原子半径。该研究同样也对 LN:Mo 晶体中的 Mo_{Li} 和 Mo_{Nb} 极化子进行了模型建立和系统分析, 得出了类似的结果。Araujo 等^[68]利用原子间电势对 LN 中 Mo^{3+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 和 Mo^{6+} 掺杂进行了计算机建模研究并对相关离子占位和电荷补偿进行了预测。结果表明 Mo^{3+} 采取电荷自补偿形式可以同时占据 Li 位和 Nb 位, 这可能归因于 Mo^{3+} 与 Nb^{5+} 的离子半径相近。预测 Mo^{4+} 占据 Nb 位并利用氧空位进行电荷补偿, Mo^{5+} 不需要电荷补偿并占据

Nb 位, Mo^{6+} 占据 Nb 位, 并利用 Li 空位进行电荷补偿。上述研究为后续掺杂和双掺的 LN:Mo 晶体光折变性能的机理研究提供了理论指导。

Tian 等^[80]以 MoO_3 、 MgO 和 ZrO_2 为原料, 以同成分的锂铌比, 利用提拉法生长出不同浓度的镁钼双掺铌酸锂(LN:Mo, Mg)晶体和锆钼双掺铌酸锂(LN:Mo, Zr)晶体。生长的晶体经过 1170 °C、145 mA 电流极化 15 min 后, 进行紫外到可见波段(351、488、532、671 nm)的全息存储测试。从测试结果可以发现, LN:Mo, Mg 晶体同样可以实现紫外到可见波段的全色全息存储。与单掺杂钼相比, 晶体在可见波段的响应时间更短, 对 LN:Mo 进行抗光折变离子双掺可以大幅提升晶体的光折变性能。如图 13 所示, 在总写入光强为 $476 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, LN:Mo, $\text{Mg}_{6.5}$ 晶体在 351 nm 的响应时间仅为 0.22 s, 同时具有 67.3% 的饱和衍射效率。与先前的单掺 LN:Mo_{0.5} 相比, 响应时间缩短了 0.13 s, 饱和衍射效率提升了约 7%。其主要原因在于钼占据铌位, 进而引入了更多的反位铌, 当掺入过阈值的 Mg^{2+} 时, 晶体中的所有反位铌将被取代, 这使得晶体的本征缺陷消失, 因此电子运动的能量也会越强, 相对应的光折变响应速度也会更快, 从而实现了快响应的全色全息存储。然而, 掺入锆对于 LN:Mo 晶体光折变性能的提升效果不明显。

除了 Mg 和 Zr 元素之外, 掺入 Zn、In、Hf 等元素同样可以提升晶体的光折变性能。Xue 等^[81]使用 MoO_3 、 ZnO 作为原料, 选择锂铌比为 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=48.38/51.62$, 基于提拉法生长出一系列锌钼双掺铌酸锂(LN:Mo, Zn)晶体, 并将这些晶体以 30 mA 的电流极化 15 min 后, 研究其光折变性能。结果表明, LN:Mo, Zn 的光折变衍射效率和响应时间相对于 CLN 均有了大幅度改善。在总写入光强为 $250 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 激光器波长为 422 nm 的条件下, 晶体的响应时间缩短至 0.65 s, 同时拥有 $4.35 \text{ cm}\cdot\text{J}^{-1}$ 的灵敏度。晶体

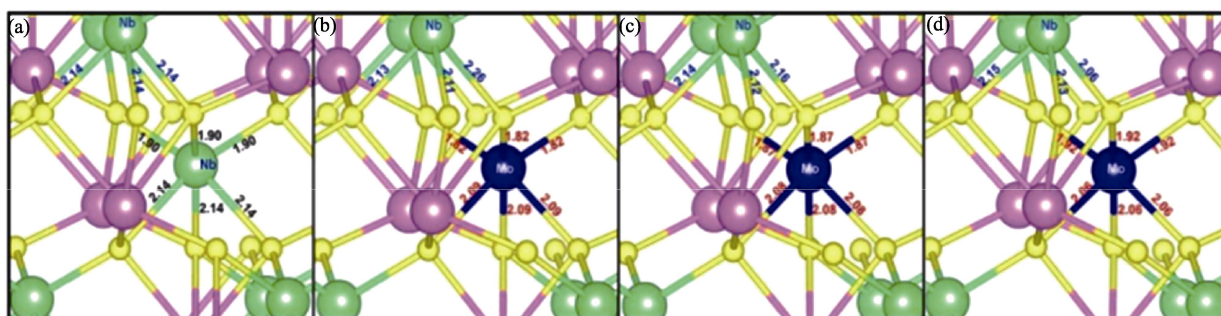
图 12 (a)原始和(b) $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+}$ 、(c) $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{0}$ 、(d) $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{-}$ 点缺陷的晶格畸变^[78]

Fig. 12 Local lattice distortion of (a) pristine and (b) $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{+}$, (c) $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{0}$, (d) $\text{Mo}_{\text{Nb}}^{-}$ point defects^[78]

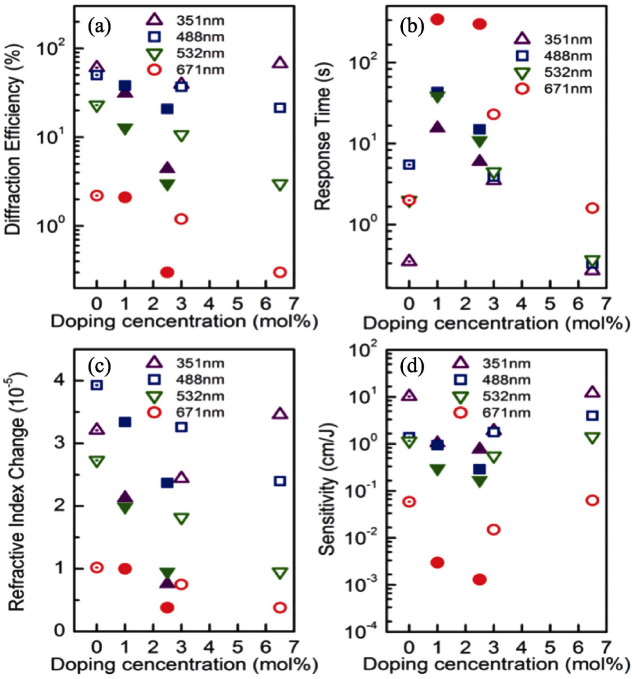


图 13 掺杂不同浓度 LN:Mo, Mg 和 LN:Mo, Zr 晶体的紫外至可见波段的光折变性能^[80]
Fig. 13 Photorefractive properties of LN:Mo, Mg and LN:Mo, Zr with different concentrations from UV to the visible bands^[80]
(a) Diffraction efficiency; (b) Response time; (c) Refractive index change; (d) Sensitivity

在总写入光强为 $400\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，激光器波长为 488 nm 的条件下也依然有着 17.72% 的衍射效率和 3.57 s 的响应时间。 Zn^{2+} 与 Mg^{2+} 相同，但 Zn^{2+} 需要更高的掺入浓度，这就导致了晶体的分凝系数偏高，使得晶体不易生长。Zhu 等^[82]通过提拉法生长出了同成分铟钼双掺铌酸锂(LN:Mo, In)晶体，并在 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对其进行极化(30 mA , 15 min)。该研究发现相较于 LN:Mo, Zn, LN:Mo, In 中 In^{3+} 过阈值掺杂量相对较低。当掺入摩尔分数 3% 的 In^{3+} 时，晶体在总写入光强为 $800\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，激光器波长为 442 nm 的条件下拥有 $7.35\text{ cm}\cdot\text{J}^{-1}$ 的灵敏度，同时保持着

0.61 s 的快响应。值得注意的是，相对于 LN:Mo, Zn, LN:Mo, In 在同等光强和 488 nm 条件下同样拥有 0.76 s 的快响应。此外，当 In^{3+} 掺杂浓度为摩尔分数 1% 时，晶体拥有 61.75% 的高衍射效率。抗光折变离子钨共掺的 LN:Mo 相对于 Zn、In 等离子表现出更优异的光折变性能。Zhu 等^[83]基于提拉法，以 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=48.38/51.62$ 的比例生长了钨钼双掺铌酸锂(LN:Mo, Hf)晶体，并在 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用 30 mA 的电流极化 15 min 。该研究发现当 Hf^{4+} 掺杂浓度为摩尔分数 3.5% 时，晶体在总写入光强 $800\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、波长 442 nm 处的响应时间为 0.9 s ，衍射效率和灵敏度分别为 46.07% 和 $6.28\text{ cm}\cdot\text{J}^{-1}$ 。晶体在总写入光强 $800\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、激光器波长 532 nm 作用下的光损伤电阻比单掺杂 LN:Mo 晶体高 3 个数量级，这可以使其应用于高强度激光器领域。表 1 为不同双掺 LN:Mo 的光折变性能^[77, 80-83]。

除了光折变领域外，掺入+6 价钨也同样有助于制备 p 型 LN。Tian 等^[84-85]通过提拉法生长了一系列 LN:Mo 晶体，并对该晶体进行电流为 70 mA ，时长为 30 min 的极化，成功使其载流子类型转变为空穴，制备出 p 型 LN 晶体。根据先前的研究，LN 本来为 n 型晶体^[86]。该研究使通过 LN 制备 p-n 结成为可能，这将有助于解决以往 LN 晶体无法作为有源器件的难题，为实现光电混合集成高端芯片，甚至 LN 全光子芯片的开发应用提供帮助^[87-88]。

LN:Mo 晶体在紫外到可见波段均可将光折变响应时间缩短至毫秒量级，同时其衍射效率比 LN:V 晶体高。除此以外，钨离子与部分抗光折变离子共掺有助于提升 LN 晶体的抗光损伤能力^[83]，这对于拓宽 LN 的器件应用领域具有一定价值。值得注意的是，LN:Mo 晶体中钨的价态种类较多，因此其具有更复杂的占位和杂质能级机理，这值得更深入的研究。

表 1 钨离子与抗光折变离子双掺 LN 晶体的光折变性能^[77, 80-83]

Table 1 Photorefractive properties of Mo ions and photorefracton resistant ions co-doped LN crystals^[77, 80-83]

Crystal	Doping element/%						Diffraction efficiency/%	Response time/s	Ref.
	Mo ₂ O ₃	MgO	ZnO	In ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂			
LN:Mo	0.5	—	—	—	—	—	28.50	5.50	[77]
LN:Mo, Mg	0.5	6.5	—	—	—	—	60.00	0.35	[80]
LN:Mo, Zn	0.5	—	7.2	—	—	—	17.72	0.65	[81]
LN:Mo, In	0.5	—	—	3	—	—	28.90	0.76	[82]
LN:Mo, Zr	0.5	—	—	—	2.5	—	20.80	15.00	[80]
LN:Mo, Hf	0.5	—	—	—	—	3.5	46.07	0.90	[83]

4 掺铈铌酸锂晶体

铈具有多种价态,其中+4、+5、+6价为铈的主要价态^[89-90]。Bravo等^[91]以乙酸双氧铈作为掺杂原料,通过提拉法制备出掺铈铌酸锂(LN:U),并研究了该晶体中U离子的占位。电子顺磁共振(EPR)光谱结果表明 U^{5+} 更偏向于占据Nb位。 U^{5+} 在LN中呈八面体配位,相比于更扭曲的Li位点, U^{5+} 与 Nb^{5+} 位点更匹配。这可能是 U^{6+} 占据Nb位导致的,该结论由EPR和光波段随还原时间的演变得出。Okamoto等^[92]研究了LN:U的全息存储性能,并通过衰减曲线外推,发现LN:U_{0.25}全息图的保存时间高于10年,且该晶体在室温保存150 d后,其全息存储的衍射效率与初始值相比几乎没有变化。这也说明LN:U具有衍射效率高、全息保存时间长的优点,是一种具有应用潜力的全息材料。

Tian等^[93-96]对LN:U的生长与性能开展了一系列研究。该团队^[93]利用改进的坩埚下降法,以 UO_2 作为掺杂原料生长出不同浓度同成分的LN:U晶体。其结晶质量与该课题组先前使用类似方法生长的掺铈铌酸锂相当^[97],但比其他类似方法生长的 $LaTi_2O_7$ 和硅酸铈晶体更佳^[98-99],其在(001)方向的双摇摆曲线及其晶片不同位置的半高全宽(FWHM)如图14所示。通过XPS表征技术和相关结合能数据得知,LN:U晶体中U离子呈现出 U^{4+} 、 U^{5+} 、 U^{6+} 三种价态,如图15所示。该图中峰1、4对应 U^{4+} ,峰2、5对应 U^{5+} ,峰3、6对应 U^{6+} 。研究晶体的吸收性能发现,LN:U晶体在300~600 nm范围内有宽吸收峰,这种特性使其有望实现全色全息存储。接着,该团队^[94]全面研究了上述LN:U晶体在可见波段的光折变性能,发现其在波长488 nm($400\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)、532 nm($400\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)、671 nm($3000\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)下实现性能良好的全息存储,如图16所示。此外,研究了LN:U晶体的载流子类型和扩散机制,发现电子是LN:U晶体的主导载流子类型,扩散机制是载流子迁移机制。而在晶体缺陷结构中, U^{6+} 更趋向于占据正常的Nb位。由于LN:U样品中LN:U_{0.6}的光折变性能最佳,因此该团队在后续对U与其他抗光折变离子掺杂LN晶体的研究中,U的掺杂含量均选择摩尔分数0.6%。该团队还使用同样的方法生长了一系列同成分铈铈双掺铈铌酸锂(LN:U, In)晶体^[95],并总结了掺入铈离子对LN:U晶体的晶体质量、结构占位及光折变性能的影响,发现LN:U_{0.6}, In_{2.0}的结晶质量不如LN:U高。LN:U, In晶体中U离子呈现出 U^{4+} 、 U^{5+} 、 U^{6+} 三种价态,与LN:U一致,且 U^{6+}

离子仍然倾向于占据正常Nb位。LN:U, In的主导载流子类型及其迁移机制也与LN:U相同,分别为电子和扩散机制。该研究还对铈掺杂含量为摩尔分数2.0%(LN:U_{0.6}, In_{2.0})的样品开展了多个可见光波段下的全息存储测试,发现其在488 nm($400\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)、532 nm($400\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)、671 nm($3000\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)波长下的光折变响应时间分别为6.14、5.53、881.5 s,如图17所示。虽然LN:U, In晶体在可见波段的光折变性能不佳,但其在

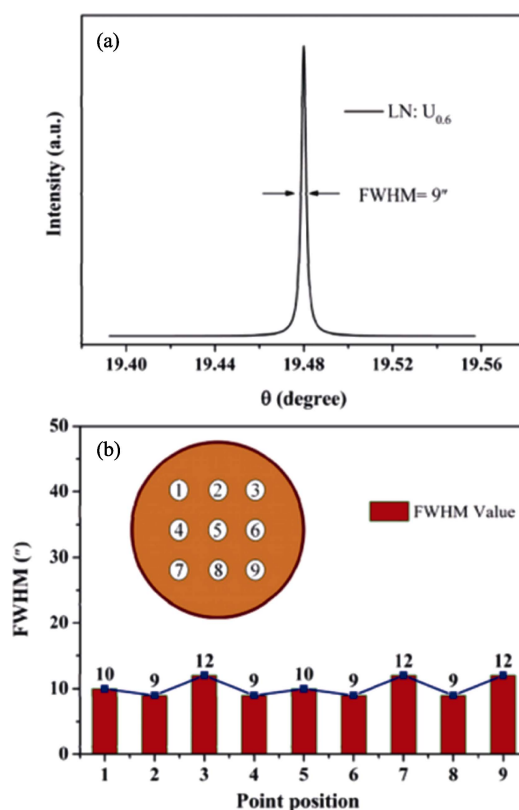


图14 LN:U_{0.6}晶体的(a)摇摆曲线及(b)其晶片不同位置的FWHM^[93]

Fig. 14 (a) Swing curve and (b) FWHM values at different positions on wafers of LN:U_{0.6}^[93]

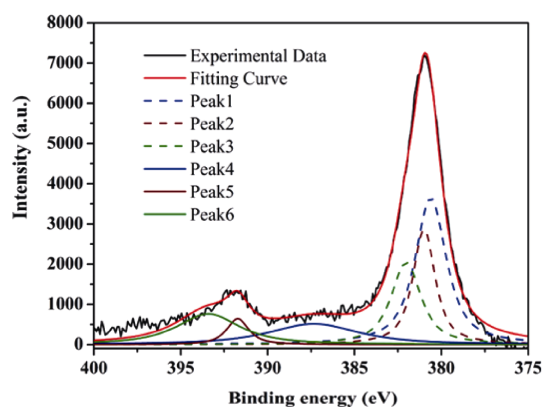
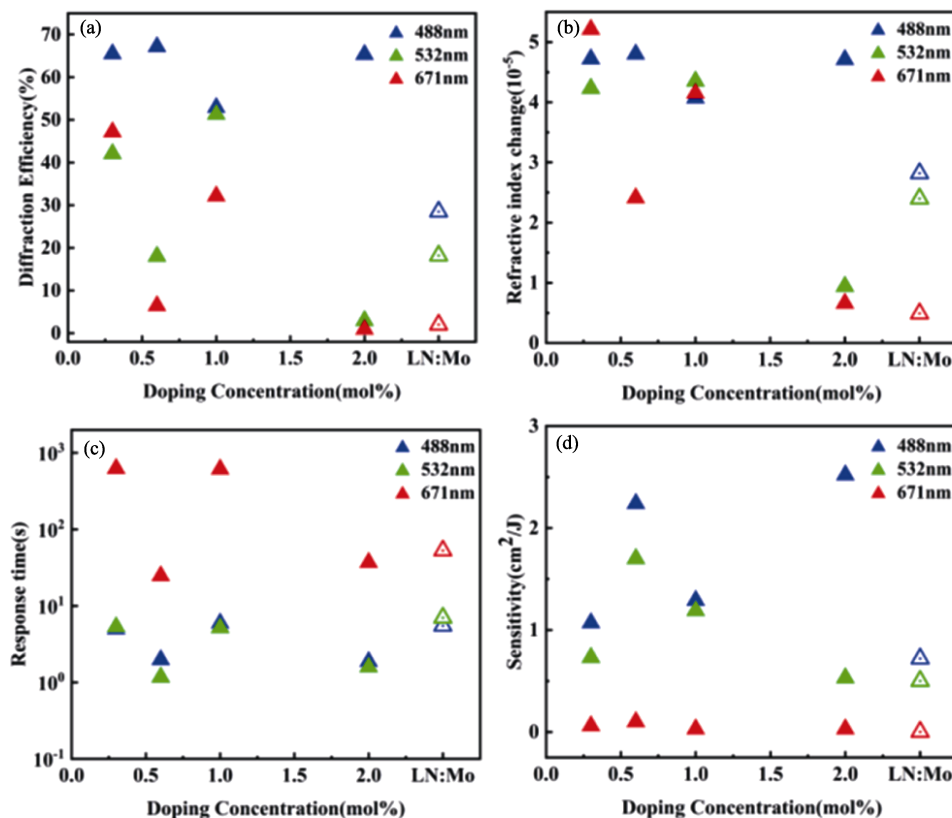
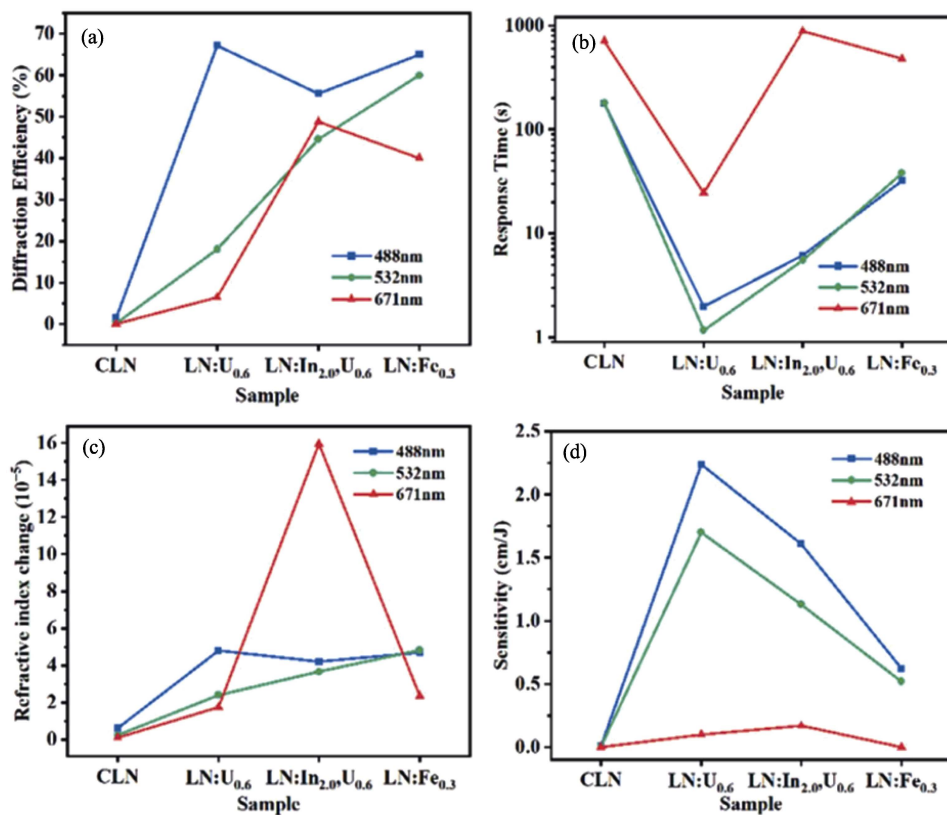


图15 LN:U_{0.6}的XPS谱图及其拟合峰^[93]

Fig. 15 XPS spectra of LN:U_{0.6} and the fitting peaks^[93]

图 16 掺杂不同浓度 LN:U 晶体在可见波段的光折变性能^[94]Fig. 16 Photorefractive properties of LN:U with different concentrations in the visible band^[94]

(a) Diffraction efficiency; (b) Refractive index change; (c) Response time; (d) Sensitivity

图 17 CLN、LN:U_{0.6}、LN:U_{0.6}、In_{2.0}、LN:Fe_{0.3} 的光折变性能数据^[95]Fig. 17 Photorefractive parameters of CLN, LN:U_{0.6}, LN:U_{0.6}, In_{2.0}, and LN:Fe_{0.3}^[95]

(a) Diffraction efficiency; (b) Response time; (c) Refractive index change; (d) Sensitivity

紫外波段下有较强吸收。因此, LN:U, In 晶体在紫外波段下的光折变性能可能可观, 这值得继续深入研究。除此以外, 该团队^[96]也使用相同的晶体生长方法与光源条件研究同成分镁铈双掺铈酸锂(LN:U, Mg)晶体的生长、光折变性能以及抗光损伤能力, 发现 LN:U, Mg_{3.0} 在各波段的光折变衍射效率都超过了 50%, 且在 532 nm 下的响应时间缩短至 2 s 左右, 可实现可见波段的全息存储, 如图 18 所示。而占位分析显示, 当 Mg 掺杂浓度超过其真实阈值浓度时将占据铈位。此外, Mg 掺杂浓度为摩尔分数 7.0% 的样品(LN:U, Mg_{7.0})可抵抗光强 $2.36 \times 10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光损伤, 该性能与 LN:Mg_{5.0}、LN:In_{5.0} 等晶体在同一数量级^[100]。

上述研究表明, 铈离子可实现铈位掺杂, 使 LN 晶体的光折变响应时间缩短到毫秒量级。目前有关其光折变性能的研究仅停留于可见波段, 因此未来可进一步研究其紫外波段的光折变性能。另外, 铈本身发光^[101], 亦可探究其在激光器等发光领域的应用。

5 掺铈铈酸锂晶体

目前, 已有研究表明采用 Tb₂O₃ 或 Tb₄O₇ 作为掺杂原料(Tb 小于+5 价), 可实现 Tb 掺杂 LN (LN:Tb) 晶体的全息存储^[102-103]。Lee 等^[104]以 Tb₂O₇ 作为原料(Tb 为+7 价), 采用 [Li]/[Nb]=49.7/50.3 的铈铈比成功生长了 LN:Tb 晶体。研究发现, 晶体的吸收并没有因为掺入 Tb 离子而发生明显改变。在光强为 $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 波长为 313 nm 的紫外光照射下, 晶体表现出不同双极化子带的光诱导吸收带, 如图 19(a) 所示。LN:Tb 晶体中存在三种不同类型能级, 分别为位于价带上方的紫外吸收中心、略低于导带的浅

能级以及位于浅能级下方 1.9 eV 左右的深能级。对 LN:Tb 的双色全息存储性能的表征显示, 室温下衰减曲线从几个月到数年不等, 意味着双色全息存储数据可以实现室温下的长时间保存, 该结论是根据 532 nm 波长弱探针束测得的 150 °C 高温以上诱导吸收随时间变化所得, 如图 19(b)所示。另外, LN:Tb 晶体在紫外波段出现光致变色现象, 与 LN:Mo 晶体一致^[105]。然而, 其价态与调控机理仍需进一步研究。例如, 通过 XPS 等手段确定晶体内 Tb 的价态。

6 掺铈铈酸锂晶体

由于铈离子具有孤对电子效应, 掺入铈离子对 LN 的多种性能(包括光折变性能)都具有调控作用^[106], 因此许多学者对其展开了研究。Zheng 等^[106]通过提拉法, 生长了一系列同成分和近化学计量比掺铈铈酸锂(CLN:Bi 和 SLN:Bi)晶体。研究发现, SLN:Bi 在 488 nm 下的衍射效率达到 49.08%, 为该研究的最佳数据, 而响应时间与先前研究的 LN:Fe 相比也大幅缩短, 如图 20 所示。另外, SLN:Bi 也具有 $2.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的抗光损伤能力。同时, 该研究也进行了缺陷能级模拟, 发现其能带结构中禁带出现了新的能级, 证实了掺入铈可提供新的光折变中心, 从而提升其光折变性能。后来该团队^[107]也通过提拉法, 以同成分的比例沿 z 轴生长出一系列不同铈掺杂浓度的铈铈双掺铈酸锂(LN:Bi, Mg)晶体, 其中铈掺杂浓度均为 1.0%(摩尔分数)。光折变性能测试结果表明 LN:Bi, Mg_{6.0} 在 488 nm 波段下的响应时间缩短到 170 ms, 灵敏度达到 $21 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$, 为该研究的最佳性能数据, 如图 21 所示。LN:Bi, Mg 的主要载流子类型为电子, 迁移机制为扩散机制。除此以外,

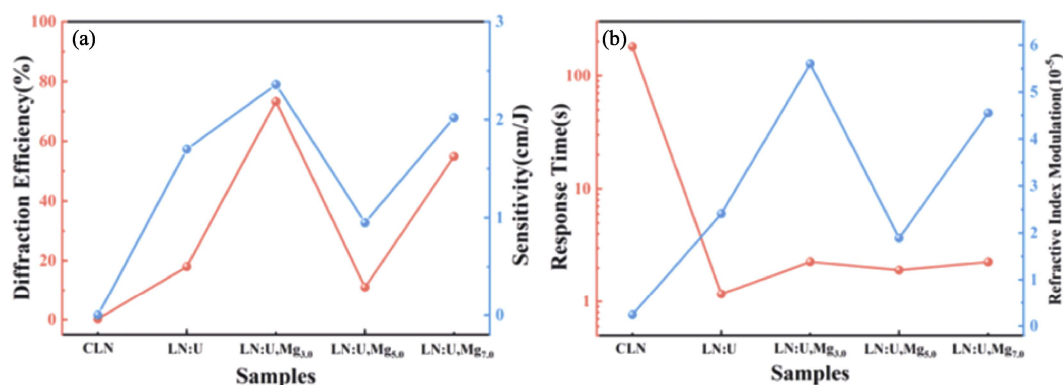


图 18 不同掺杂浓度 LN:U, Mg 晶体的光折变性能^[96]

Fig. 18 Photorefractive properties of LN:U, Mg with different concentrations^[96]

(a) Diffraction efficiency and sensitivity; (b) Response time and refractive index modulation

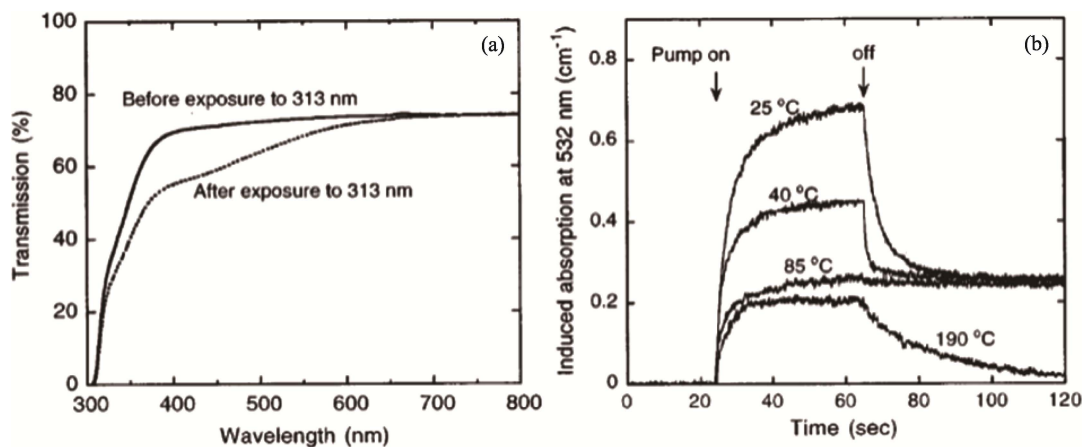
图 19 313 nm 紫外照射下 LN:Tb 透射光谱及其诱导吸收随时间的变化^[104]

Fig. 19 Transmission spectra of LN:Tb under UV irradiation and temporal evolution of 313 nm induced absorption^[104]
(a) Transmission spectra; (b) Induced absorbance

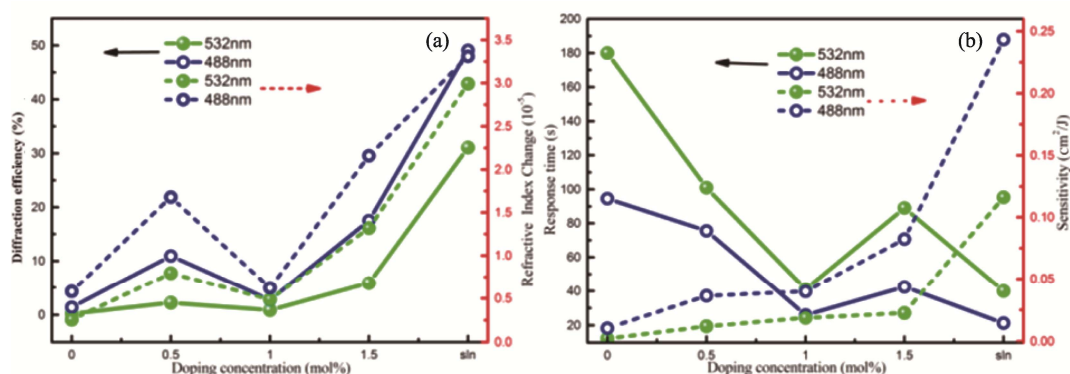
图 20 不同掺杂浓度 LN:Bi 晶体的光折变性能^[106]

Fig. 20 Photorefractive properties of LN:Bi with different concentrations^[106]
(a) Diffraction efficiency and refractive index change; (b) Response time and sensitivity

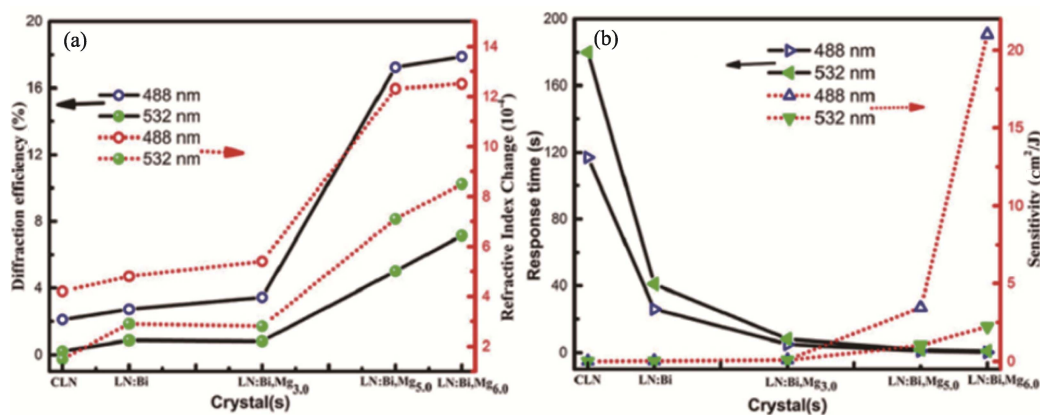
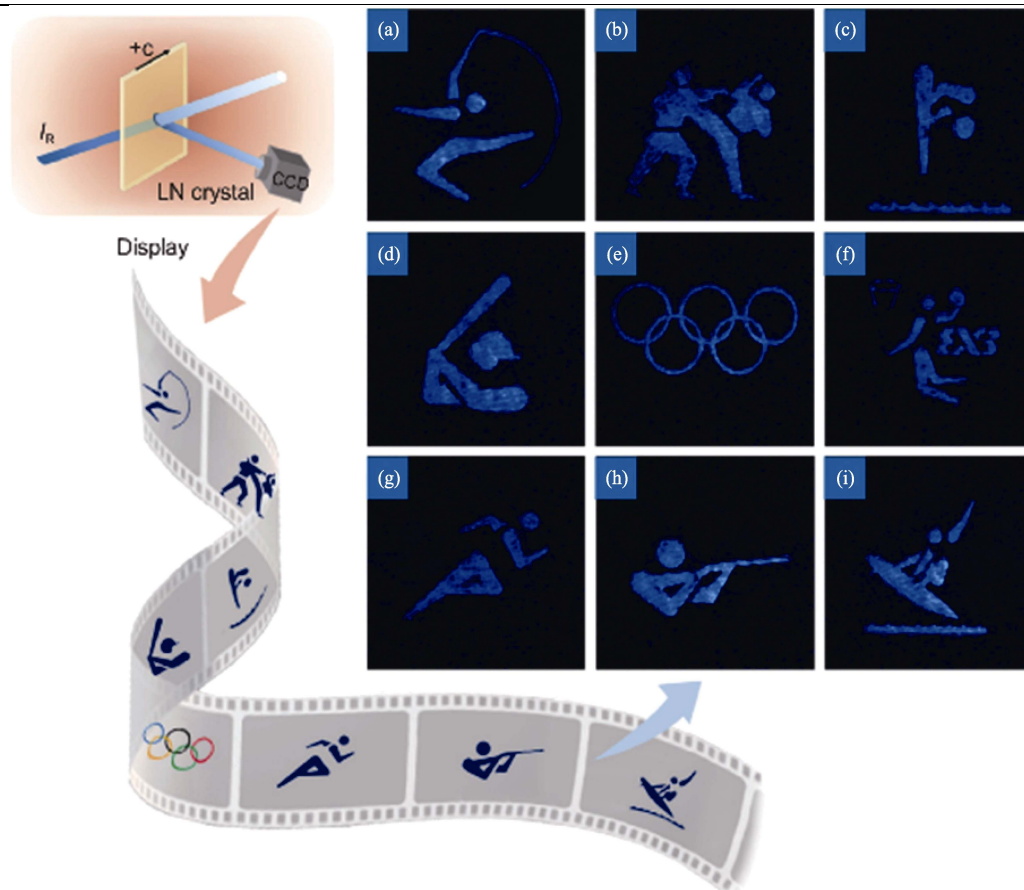
图 21 LN:Bi、CLN 和不同镁掺杂浓度 LN:Bi, Mg 晶体的光折变性能^[107]

Fig. 21 Photorefractive properties of LN:Bi, CLN, and LN:Bi, Mg with different Mg concentrations^[107]
(a) Diffraction efficiency and refractive index change; (b) Response time and sensitivity

LN:Bi, Mg_{5.0} 和 LN:Bi, Mg_{6.0} 的抗光损伤能力均超过 $10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比 LN:Mg_{5.0}、LN:In_{5.0} 等晶体的抗光损伤能力高出一个数量级^[100]。后续该团队^[108]还使用相同的晶体生长方式研究了同成分 LN:Bi, Mg 的全息显示性能, 发现 LN:Bi, Mg_{6.0} 在 442 nm 下的光折

变衍射效率为 26%, 响应时间为 13 ms, 灵敏度为 $1.63 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$, 较纯 CLN 有大幅提升。该研究也提出, LN:Bi, Mg 在 3D 全息显示领域具有应用潜力。Wang 等^[109]也成功实现了 LN:Bi, Mg 的全息显示(刷新率为 60 Hz), 如图 22 所示。

图 22 60 Hz 全息显示图像^[109]Fig. 22 Holographic images during display (at 60 Hz)^[109]

(a) Rhythmic gymnastics; (b) Karate kumite; (c) Diving; (d) Baseball; (e) Olympic rings; (f) Basketball; (g) Athletics; (h) Shooting; (i) Surfing

Wang 等^[110]通过提拉法, 以 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=48.6/51.4$ 的比例生长了一系列铋铈、铋钨、铋钼双掺铌酸锂($\text{LN}:\text{Bi}$, Zn 、 $\text{LN}:\text{Bi}$, In 、 $\text{LN}:\text{Bi}$, Zr)晶体, 并分析了其孤对电子对光折变性能的影响。该研究中, $\text{LN}:\text{Bi}$, $\text{Zn}_{8.0}$ 的光折变性能最优, 在 488 nm 下的衍射效率为 16.67%, 响应时间为 290 ms, 灵敏度为 $11.7 \text{ cm} \cdot \text{J}^{-1}$ 。占位方面, 对于 $\text{LN}:\text{Bi}$, Zn 和 $\text{LN}:\text{Bi}$, Zr 来说, Bi 离子均占铌位, 而 Zn 和 Zr 离子仅在掺杂浓度低于阈值浓度时占铌位。基于孤对电子效应, 研究认为当 $\text{Bi}_{\text{Nb}}^{2-}$ 占铌位时, $\text{Bi}_{\text{Nb}}^{2-}$ 的最外层电子 $6s^2$ 相对容易被激发, 从而形成 Bi_{Nb}^0 , 而这些 $\text{Bi}_{\text{Nb}}^{2-} / \text{Bi}_{\text{Nb}}^0$ 可以充当光折变中心, 对光折变性能的提升有推动作用。

上述研究表明, 铋离子可实现基于铌位掺杂, 有效提升了晶体的光折变性能, 并实现了实时动态全息显示。另外, $\text{LN}:\text{Bi}$ 晶体体现出了抗光损伤特性, 与 $\text{LN}:\text{W}$ 类似。这可能对其抗光损伤能力的调控有影响, 未来值得进一步研究。

7 总结与展望

本文介绍了六种高价态掺杂的 LN 晶体, 并总结

了晶体的光折变性能和部分晶体的理论模型。这六种掺杂离子均可调控晶体的光折变性能, 尤其是能够显著提升光折变响应速度。其中, 掺钒、钨、钼、铈、铋离子系列晶体将光折变响应时间缩短到毫秒量级, 并实现了全息存储。钨、铋离子具有孤对电子效应, 当其单掺入 LN 晶体时均能在提升光折变响应速度的同时体现出抗光损伤特性。 $\text{LN}:\text{Tb}$ 晶体实现了双色全息存储。高价态离子会优先占据铌位并形成新型缺陷, 将占据正常格位的铌驱赶到锂位, 从而形成更多的反位铌。同时, 这些新型缺陷可充当光折变中心, 提升 LN 的光折变性能。

结合 LNOI 技术的发展以及人工智能、光电混合集成电路等领域的需求, 对于高价态 LN 晶体, 未来可在以下几个方面进一步开展研究。

(1) 高质量大尺寸晶体生长技术研究。众所周知, 制备 LNOI 要求 LN 单晶的直径至少达到 3 英寸(1 英寸=2.54 cm)^[111], 而掺杂高浓度的离子易降低晶体的均匀性, 这将极大影响晶体的光学性能。目前对高价态离子掺杂 LN 晶体生长技术的研究还有待进一步加强。

(2) 高价态离子掺杂 LN 的光折变机理仍需要继

续展开深入研究。目前高价态离子的可变价态多(比如 Mo 和 U 离子), 因此不同价态离子在晶体中的占位和形成的杂质能级更加复杂, 需要结合更多的先进测试手段和机器学习继续深入研究。

(3)研究其他具有孤对电子的离子掺杂 LN 晶体。目前在具有孤对电子的掺杂离子方面, 仅有掺铋系列铌酸锂晶体的研究成果报道, 对其他具有孤对电子的离子(例如锡、锑等^[112-113])掺杂 LN 也值得进一步研究。

(4)探索基于高价态离子掺杂 LN 的光电器件研究。光折变效应在微纳器件中的影响已经显现, 光折变响应时间是其中重要的参数之一。高价态掺杂可实现对光折变响应时间的调控, 进而在基于 LN 的片上全光信号调制、可编程光子器件、非线性全光器件等领域中发挥潜力。

参考文献:

- [1] KONG Y F, BO F, WANG W W, *et al.* Recent progress in lithium niobate: optical damage, defect simulation, and on-chip devices. *Advance Materials*, 2020, **32**(3): 1806452.
- [2] PAN B C, LIU H X, HUANG Y S, *et al.* Perspective on lithium-niobate-on-insulator photonics utilizing the electro-optic and acousto-optic effects. *ACS Photonics*, 2023, **10**(7): 2078.
- [3] WU Q, JI W, YIN R, *et al.* Reconfigurable AWGR based on LNOI with a tunable central wavelength and bandwidth used in elastic optical networking. *Applied Optics*, 2023, **62**(25): 6631.
- [4] IQBAL M S B, BERRY J, GHOSH K. Study of pure Ni, NiO, and mixture of Ni-NiO thin films on piezoelectric lithium niobate substrate by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2023, **781**: 140002.
- [5] TORRY M, RANDALL B W, WATARU N. Auger electron spectroscopy mapping of lithium niobate ferroelectric domains with nano-scale resolution. *Optical Material Express*, 2023, **13**(1): 119.
- [6] MEFFAN C, IJIMA T, BANERJEE A, *et al.* Non-linear processing with a surface acoustic wave reservoir computer. *Microsystem Technologies*, 2023, **29**(8): 1197.
- [7] SÁNCHEZ-DENA O, FIERRO-RUIZ C D, VILLALOBOS-MENDOZA S D, *et al.* Lithium niobate single crystals and powders reviewed-part I. *Crystals*, 2020, **10**(11): 973.
- [8] WANG C, ZHANG M, CHEN X, *et al.* Integrated lithium niobate electro-optic modulators operating at CMOS-compatible voltages. *Nature*, 2018, **562**(7725): 101.
- [9] ZHANG Y C, LI S B, XU J J, *et al.* Conductive domain wall and its applications in lithium niobate. *Journal of Synthetic Crystals*, 2024, **53**(3): 395.
- [10] ZHANG M, BUSCAINO B, WANG C, *et al.* Broadband electro-optic frequency comb generation in a lithium niobate microring resonator. *Nature*, 2019, **568**(7752): 373.
- [11] ZHOU J X, LIANG Y T, LIU Z X, *et al.* On-chip integrated waveguide amplifiers on erbium-doped thin-film lithium niobate on insulator. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, **15**(8): 2100030.
- [12] LI M X, LING J W, HE Y, *et al.* Lithium niobate photonic-crystal electro-optic modulator. *Nature Communications*, 2020, **11**: 4123.
- [13] BRODERICK N G R, BRATFALEAN R T, MONRO T M, *et al.* Temperature and wavelength tuning of second-, third-, and fourth-harmonic generation in a two-dimensional hexagonally poled nonlinear crystal. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2002, **19**(9): 2263.
- [14] BURROUS L. Now entering, lithium niobate valley. (2017-12-21) [2024-09-24]. <https://otd.harvard.edu/news/now-entering-lithium-niobate-valley>.
- [15] SARAVI S, PERTSCH T, SETZPFANDT F. Lithium niobate on insulator: an emerging platform for integrated quantum photonics. *Advanced Optical Materials*, 2021, **9**(22): 2100789.
- [16] YU Y, YU Z J, WANG L, *et al.* Ultralow-loss etchless lithium niobate integrated photonics at near-visible wavelengths. *Advanced Optical Materials*, 2021, **9**(19): 2100060.
- [17] WEI D Z, WANG C W, WANG H J, *et al.* Experimental demonstration of a three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystal. *Nature Photonics*, 2018, **12**(10): 596.
- [18] OSBORNE I S. An active platform for integrated optics. *Science*, 2019, **364**(6439): 448.
- [19] GAEENI M R, BAKOUEI A, GHAMSARI M S. Highly stable colloidal lithium niobate nanocrystals with strong violet and blue emission. *Inorganic Chemistry*, 2022, **61**(32): 12886.
- [20] QIAN Y Z, ZHANG Y C, XU J J, *et al.* Domain-wall p-n junction in lithium niobate thin film on an insulator. *Physical Review Applied*, 2022, **17**(4): 04011.
- [21] JIA D, LUO Q, YANG C, *et al.* High-efficiency edge couplers enabled by vertically tapering on lithium-niobate photonic chips. *Applied Physics Letters*, 2023, **123**(26): 263502.
- [22] BOES A, CHANG L, LANGROCK C, *et al.* Lithium niobate photonics: unlocking the electromagnetic spectrum. *Science*, 2023, **379**(6627): 4396.
- [23] BORODINA I A, ZAITSEV B D, ALSOWAIDI A K M, *et al.* A biological sensor based on the acoustic slot mode using microbial cells for the determination of ampicillin. *Acoustical Physics*, 2022, **68**(6): 537.
- [24] CHEN K F, ZHU Y Z, LIU Z H, *et al.* State of the art in crystallization of LiNbO₃ and their applications. *Molecules*, 2021, **26**(22): 7044.
- [25] ZHANG T, HE J, HU S Q, *et al.* Current progress of integrated lithium niobate photonic device technology. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, 2020, **42**(6): 837.
- [26] CHENG Y. Thin film lithium niobate electro-optic devices and ultralarge-scale photonic integration (invited). *Chinese Journal of Lasers*, 2024, **51**(1): 0119001.
- [27] XIONG X, CAO Q T, XIAO Y F. Thin-film lithium niobate photonic integrated devices: advances and opportunities. *Acta Physica Sinica*, 2023, **72**(23): 234201.
- [28] BOES A, CORCORAN B, CHANG L, *et al.* Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits. *Laser & Photonic Reviews*, 2018, **12**(4): 1700256.
- [29] CHENG G X, LIU L. High-performance electro-optical modulator

- based on thin-film lithium niobate (invited). *Acta Optica Sinica*, 2024, **44**(15): 1513001.
- [30] ZHU H D, XUE H, XIE X L, *et al.* Memorable sounds of optics and photonics in 2022. *Science & Technology Review*, 2023, **41**(1): 30.
- [31] POP F, HERRERA B, RINALDI M, *et al.* Lithium niobate piezoelectric micromachined ultrasonic transducers for high data-rate intrabody communication. *Nature Communications*, 2022, **13**: 1782.
- [32] QIN Y Y, XUE X M, SHI L, *et al.* Design of ultra-compact thin-film lithium niobate edge coupler based on micro-nano structure. *Journal of Optics*, 2024, **26**(6): 065803.
- [33] WANG M, CHEN Y X, ZHANG S P, *et al.* Perspectives of thin-film lithium niobate and electro-optic polymers for high-performance electro-optic modulation. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11**(33): 11107.
- [34] ZHANG R, YANG C, HAO Z Z, *et al.* Integrated lithium niobate single-mode lasers by the Vernier effect. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2021, **64**(9): 294216.
- [35] JIN H, LIU F M, XU P, *et al.* On-chip generation and manipulation of entangled photons based on reconfigurable lithium-niobate waveguide circuits. *Physical Review Letters*, 2014, **113**(10): 103601.
- [36] 夏思宇. 紧扣自主创新勇攀产业“塔尖”. 南京日报, 2024-06-29(A03).
- [37] 晶正科技. 2013 全国压电和声波理论及器件技术研讨会论文集. 2013 全国压电和声波理论及器件技术研讨会, 长沙, 2013: 1.
- [38] 上海新硅聚合半导体有限公司. 功能薄膜异质衬底结构及其制备方法、电子元器件: CN118748146A. 2024-10-08.
- [39] ZHONG H Z, ZHENG Y, SUN J C, *et al.* Gigahertz-rate-switchable wavefront shaping through integration of metasurfaces with photonic integrated circuit. *Advanced Photonics*, 2024, **6**(1): 016005.
- [40] THOMASCHIEWSKI M, ZENIN V A, WOLFF C, *et al.* Plasmonic monolithic lithium niobate directional coupler switches. *Nature Communications*, 2020, **11**: 748.
- [41] ASHKIN A, BOYD G D, DZIEDZIC J M, *et al.* Optical-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO₃ and LiTaO₃. *Applied Physics Letters*, 1966, **9**(1): 72.
- [42] JIANG H W, LUO R, LIANG H X, *et al.* Fast response of photorefractive in lithium niobate microresonators. *Optics Letters*, 2017, **42** (17): 3267.
- [43] LU J J, SURYA J B, LIU X W, *et al.* Periodically poled thin-film lithium niobate microring resonators with a second-harmonic generation efficiency of 250,000%/W. *Optica*, 2019, **6**(12): 1455.
- [44] XU Y T, SAYEM A A, ZOU C L, *et al.* Photorefractive-induced Bragg scattering in cryogenic lithium niobate ring resonators. *Optics Letters*, 2021, **46**(2): 432.
- [45] ZHENG D H, ZHANG Y Q, WANG S L, *et al.* Photorefractive effect of lithium niobate crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 2022, **51**(9/10): 1626.
- [46] HOU J K, XUE B Y, MA R X, *et al.* UV-enhanced photorefractive response rate in a thin-film lithium niobate microdisk. *Optics Letters*, 2024, **49**(12): 3456.
- [47] WANG Y, LI M, GAO M Y, *et al.* Photonic time-delayed reservoir computing based on lithium niobate microring resonators. *Physics Optics*, DOI: 10.48550/arXiv.2408.13476.
- [48] WU J B, YAO S H, XIA Z R, *et al.* A new crystal growth method for the growth of near-stoichiometric LiNbO₃. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **36**(5): 608.
- [49] BYER R L, YOUNG J F, FEIGELSON R S. Growth of high-quality LiNbO₃ crystals from the congruent melt. *Journal of Applied Physics*, 1970, **41**(6): 2320.
- [50] LERNER P, LEGRAS C, DUMAS J P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *Journal of Crystal Growth*, 1968, **3**: 231.
- [51] IYI N, KITAMURA K, IZUMI F, *et al.* Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, **101**(2): 340.
- [52] BLUMEL J, BORN E, METZGER T. Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1994, **55**(7): 589.
- [53] KOJIMA S. Composition variation of optical phonon damping in lithium niobate crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, **32**(9): 4373.
- [54] WILKINSON A P, CHEETHAM A K, JARMAN R H. The defect structure of congruently melting lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 1993, **74**(5): 3080.
- [55] CHEN K F, LI Y L, PENG C, *et al.* Microstructure and defect characteristics of lithium niobate with different Li concentrations. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, **8**(17): 4006.
- [56] HE X K, XUE D F, KITAMURA K. Defects and their control of lithium niobate crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, **34**(5): 884.
- [57] PHILLIPS W, AMODEI J J, STAEBLER D L. Optical and holographic storage properties of transition metal doped lithium niobate. *RCA Review*, 1972, **33**: 94.
- [58] SIDOROV N V, YANICHEV A A, GABAIN A A, *et al.* Photorefractive properties of lithium niobate single crystals doped with copper. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, **80**(2): 226.
- [59] YUE X F, ADIBI A, HUDSON T, *et al.* Role of cerium in lithium niobate for holographic recording. *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**(9): 4051.
- [60] LIU Y, LIU L, XU L, *et al.* Experimental study of non-volatile holographic storage in doubly- and triply-doped lithium niobate crystals. *Optics Communications*, 2000, **181**(1/2/3): 47.
- [61] ZHANG G Y, XU J J, LIU S M, *et al.* Study of resistance against photorefractive light-induced scattering in LiNbO₃:Fe, Mg crystals. *Proceedings of SPIE*, 1995, **2529**: 14.
- [62] KONG Y F, WU S Q, LIU S G, *et al.* Fast photorefractive response and high sensitivity of Zr and Fe codoped LiNbO₃ crystals. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(25): 1064.
- [63] SHIN S H, JAVIDI B. Speckle-reduced three-dimensional volume holographic display by use of integral imaging. *Applied Optics*, 2002, **41**(14): 2644.
- [64] PAYNE D J, EGDELL R G, WALSH A, *et al.* Electronic origins of structural distortions in post-transition metal oxides: experimental and theoretical evidence for a revision of the lone pair model. *Physical Review Letters*, 2006, **96**(15): 157403.
- [65] LU Z B, WANG H, TAO Y H. WO_x nanoparticles coupled with nitrogen-doped porous carbon toward electrocatalytic N₂

- reduction. *Nanoscale*, 2023, **15**(36): 14847.
- [66] DONG Y F, LIU S G, LI W, *et al.* Improved ultraviolet photorefractive properties of vanadium-doped lithium niobate crystals. *Optics Letters*, 2011, **36**(10): 1779.
- [67] DONG Y F, LIU S G, KONG Y F, *et al.* Fast photorefractive response of vanadium-doped lithium niobate in the visible region. *Optics Letters*, 2012, **37**(11): 1841.
- [68] ARAUJO R M, MATTOS E F D S, MÁRIO E G V, *et al.* Computer simulation of the incorporation of V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} and Mo^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} dopants in $LiNbO_3$. *Crystals*, 2020, **10**(6): 457.
- [69] FAN Y J, LI L L, LI Y L, *et al.* Hybrid density functional theory study of vanadium doping in stoichiometric and congruent $LiNbO_3$. *Physical Review B*, 2019, **99**(3): 035147.
- [70] SAEED S, ZHENG D H, LIU H D, *et al.* Rapid response of photorefraction in vanadium and magnesium co-doped lithium niobate. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2019, **52**(40): 5303.
- [71] LIU M N, XUE D F, ZHANG S C, *et al.* Chemical synthesis of stoichiometric lithium niobate powders. *Materials Letters*, 2005, **59**(8/9): 1095.
- [72] XUE D F. Structural characteristics of lithium niobate and lithium tantalate crystals. *Chemical Research*, 2002, **13**(4): 1.
- [73] KLING A, VALDREZ C, MARQUES J G, *et al.* Incorporation of tungsten in lithium niobate by diffusion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, **190**: 524.
- [74] KLING A, MARQUES J G, SOARES J C, *et al.* Valence effect on the incorporation of tungsten implanted into lithium niobate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997, **127**(2): 520.
- [75] KLING A, MARQUES J G, SILVA M F D, *et al.* Incorporation of hexavalent impurities into $LiNbO_3$. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1999, **150**: 249.
- [76] HUANG M. Study on the tungsten-doped lithium niobate crystals. Tianjin: Nankai University Master's thesis, 2015.
- [77] TIAN T, KONG Y F, LIU S G, *et al.* Photorefractive of molybdenum-doped lithium niobate crystals. *Optics Letters*, 2012, **37**(13): 2679.
- [78] WANG W W, LIU H D, ZHENG D H, *et al.* Interaction between Mo and intrinsic or extrinsic defects of Mo doped $LiNbO_3$ from first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020, **32**(25): 2557701.
- [79] LI L L, LI L Y, ZHAO X, *et al.* Abnormal lattice occupation of Mo and related polarons in $LiNbO_3$: hybrid density functional theory investigation. *Journal of Materiomics*, 2020, **6**(1): 183.
- [80] TIAN T, KONG Y F, LIU S G, *et al.* Fast UV-Vis photorefractive response of Zr and Mg codoped $LiNbO_3$:Mo. *Optics Express*, 2013, **21**(9): 10460.
- [81] XUE L Y, LIU H D, ZHENG D H, *et al.* The photorefractive response of Zn and Mo co-doped $LiNbO_3$ in the visible region. *Crystals*, 2019, **9**(5): 228.
- [82] ZHU L, ZHENG D H, LIU H D, *et al.* Enhanced photorefractive properties of indium co-doped $LiNbO_3$: Mo crystals. *Applied Physics Letters*, 2019, **8**(9): 095316.
- [83] ZHU L, ZHENG D H, SAEED S, *et al.* Photorefractive properties of molybdenum and hafnium co-doped $LiNbO_3$ crystals. *Crystals*, 2018, **8**(8): 322.
- [84] TIAN T, KONG Y F, LIU H D, *et al.* Fabrication of p-type lithium niobate crystals by molybdenum doping and polarization. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, **867**: 012037.
- [85] 田甜. p 型铌酸锂晶体的制备. 第十七届全国晶体生长与材料学术会议, 哈尔滨, 2015: 2.
- [86] PEI Z D, HU Q, KONG Y F, *et al.* Investigation on p-type lithium niobate crystals. *AIP Advances*, 2011, **1**(3): 032171.
- [87] SOHLER W, HU H, RICKEN R, *et al.* Integrated optical devices in lithium niobate. *Optics & Photonics News*, 2008, **19**(1): 24.
- [88] KIENLE F, LIN D, ALAM S U, *et al.* Green-pumped, picosecond MgO:PPLN optical parametric oscillator. *Journal of the Optical Society of America B*, 2012, **29**(1): 144.
- [89] PORWAL N K, KUMAR M, SASTRY M D. Electron paramagnetic resonance studies in photorefractive crystals I: hyperfine interaction and photo induced charge transfer in $^{235}U^{5+}$ and $^{238}U^{5+}$ doped $LiNbO_3$. *Pramana-journal of Physics*, 1996, **47**(6): 481.
- [90] LEWIS W B, HECHT H G, EASTMAN M P. Electron paramagnetic resonance and optical studies of pentavalent uranium. *Journal of Cheminformatics*, 1973, **4**(35): 1634.
- [91] BRAVO D, BAUSÁ L E, LÓPEZ F J. EPR and optical study of uranium-doped $LiNbO_3$ single crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1999, **149**: 363.
- [92] OKAMOTO E, IKEOM H, MUTO K. Holographic storage in U-doped $LiNbO_3$. *Applied Optics*, 1975, **14**(10): 2453.
- [93] TIAN T, YUAN W, LIU W, *et al.* Crystal growth and spectroscopic properties of uranium dioxide doped $LiNbO_3$ with multiband absorption. *Journal of Crystal Growth*, 2021, **565**(1): 126132.
- [94] TIAN T, CHEN Y H, ZHANG J, *et al.* Photorefractive of uranium-doped lithium niobate crystals at multiple visible wavelengths. *CrystEngComm*, 2023, **25**(8): 1207.
- [95] TIAN T, XU W J, FANG C K, *et al.* The influence of In^{3+} on the crystal growth and visible band photorefractive of uranium-doped lithium niobate single crystals. *Crystals*, 2024, **14**(4): 380.
- [96] TIAN T, WU T F, ZHANG J, *et al.* Improvement of the photorefractive responsive time and optical damage resistance of $LiNbO_3$ by co-doping with uranium and magnesium. *Optical Materials*, 2024, **157**(2): 116223.
- [97] TIAN T, YAN X D, KONG Y F, *et al.* Improvement in the photorefractive response speed and mechanism of pure congruent lithium niobate crystals by increasing the polarization current. *Crystals*, 2017, **7**(12): 368.
- [98] JIN M, WU X J, LI X H, *et al.* Optical properties of $La_2Ti_2O_7$ crystal grown by Bridgman method. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, **40**(5): 1126.
- [99] TIAN T, FENG H W, ZHANG Y, *et al.* Crystal growth and luminescence properties of Dy^{3+} and Ge^{4+} co-doped $Bi_4Si_3O_{12}$ single crystals for high power warm white LED. *Crystals*, 2017, **7**(8): 249.
- [100] KONG Y F, WEN J K, WANG H F. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefractive— $LiNbO_3$:In.

- Applied Physics Letters*, 1995, **66**(3): 280.
- [101] GOROBERTS B S, ENGOYAN S S, SIDORENKO G A. Investigation of uranium and uranium-containing minerals by their luminescence spectra. *Soviet Atomic Energy*, 1977, **42**(3): 196.
- [102] PALATNIKOV M N, SIDOROV N V, KADETOVA A V, *et al.* Concentration threshold in optically nonlinear LiNbO₃:Tb crystals. *Optics & Laser Technology*, 2021, **137**: 106821.
- [103] SHIN H, LEE S, LEE M. Holographic recording in congruent LiNbO₃ co-doped with Tb and Fe. *Materials Science Forum*, 2004, **449**: 981.
- [104] LEE M, TAKEKAWA S, FURUKAWA Y, *et al.* Nonvolatile two-color holographic recording in Tb-doped LiNbO₃. *Applied Physics Letters*, 2000, **76**(13): 1653.
- [105] TIAN T. Study on the growth and photorefractive characteristics of molybdenum-doped lithium niobate series crystals. Tianjin: Nankai University PhD's Thesis, 2013.
- [106] ZHENG D H, KONG Y F, LIU S G, *et al.* The photorefractive characteristics of bismuth-oxide doped lithium niobate crystals. *AIP Advances*, 2015, **5**(1): 017132.
- [107] ZHENG D H, KONG Y F, LIU S G, *et al.* The simultaneous enhancement of photorefractive and optical damage resistance in MgO and Bi₂O₃ co-doped LiNbO₃ crystals. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 20308.
- [108] ZHENG D H, WANG W W, WANG S L, *et al.* Real-time dynamic holographic display realized by bismuth and magnesium co-doped lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 2019, **114**(24): 241903.
- [109] WANG S L, SHAN Y D, ZHENG D H, *et al.* The real-time dynamic holographic display of LN:Bi,Mg crystals and defect-related electron mobility. *Opto-Electronic Advances*, 2022, **5**(12): 210135.
- [110] WANG S L, SHAN Y D, WANG W W, *et al.* Lone-pair electron effect induced a rapid photorefractive response in site-controlled LiNbO₃:Bi,M (M=Zn, In, Zr) crystals. *Applied Physics Letters*, 2021, **118**(19): 191902.
- [111] ZHENG Y L, CHEN X F. Integrated nonlinear photonics on thin-film lithium niobate: a route to an all-optical information era. *Physics*, 2024, **53**(1): 22.
- [112] WANG L Z, LIU S G, KONG Y F, *et al.* Increased optical-damage resistance in tin-doped lithium niobate. *Optics Letters*, 2010, **35**(6): 883.
- [113] HOTA P, KAPURIA A, BOSE S, *et al.* The role of lone-pair electrons on electrocatalytic activity of copper antimony sulfide nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, **291**(15): 126676.