



Doctoral Thesis

## Reduced $\text{KNbO}_3$ for photorefractive applications

**Author(s):**

Ewart, Michael John

**Publication Date:**

1998

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001935924> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 12484

# Reduced $\text{KNbO}_3$ for photorefractive applications

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology  
Zürich

for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

Michael John Ewart

Dipl. Phys. ETH  
born December 23, 1966  
citizen of the United Kingdom

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. P. Günter, examiner  
Prof. Dr. H. Melchior, co-examiner

1997

# Abstract

Doped wide band gap dielectric materials that are photoconductive and electro-optic show large light induced refractive index changes. This effect is known as the photorefractive effect and has a large potential for applications in the fields of all-optical image manipulation, data processing, and beam amplification. However, commercialisation of such devices has been inhibited by difficulties in reproducibly obtaining the desired photoconductive properties.

In this thesis we address these questions in potassium niobate and develop a new method for controlling the valence state of dopants in a reproducible and homogeneous way. This allows the production of optimised photorefractive potassium niobate. In addition, we extend the photorefractive sensitivity range into the near-infrared, which is an especially interesting result because of the advent of cheap semiconductor diode lasers.

Potassium niobate is a wide band gap dielectric with large optical nonlinearities. It is among the best materials for photorefractive applications because of its large electro-optic coefficients.

The new reduction treatment of potassium niobate is based on controlling the oxygen content of the crystals. This is achieved by subjecting doped as-grown crystals to a high-temperature treatment in a mixture of CO and CO<sub>2</sub>. This allows the control of the valence states of the dopants. Reduction of iron-doped potassium niobate increases the amplitude of the space-charge fields that are induced by visible light by up to a factor of ten and accelerates the photorefractive response by up to a factor of thirty. When applied to rhodium-doped potassium niobate, reduction increases the photorefractive sensitivity by four orders of magnitude at a wavelength of 860 nm and leads to response times of 0.4 s at intensities of 1 Wcm<sup>-2</sup>. The observed photorefractive sensitivity of 0.4 cm<sup>3</sup>kJ<sup>-1</sup> is comparable to that observed in unreduced iron-doped potassium niobate at visible wavelengths.

This thesis presents an in-depth analysis of the reduction process that relies on introducing oxygen vacancies by the method outlined above. A theoretical description of the thermodynamics of the reduction process and of the influence this has on the photorefractive effect is presented. The theoretical model correctly predicts the main results that are obtained in continuous wave photorefractive experiments.

The various aspects of the photorefractive performance of the crystals that were produced during this thesis were measured quantitatively with a variety of techniques. These include continuous wave two-beam coupling at visible and near-infrared wavelengths, Bragg diffraction, grating period and temperature dependent short pulse time-of-flight experiments with observations of the photorefractive response over ten orders of magnitude in time, and short pulse pump and probe experiments at ultraviolet wavelengths.

The measured material properties include important microscopic parameters such as the effective densities of photoactive species and photoexcited charge transport parameters. In addition, the previously unknown quantum efficiencies for hole and electron excitation with a wavelength of 488 nm in iron-doped potassium niobate were measured. In photorefractive experiments with externally applied electric fields 70% of an incoming beam could be switched into the diffracted beam within one photorefractive time constant. The hole mobility was found to be  $\mu_h = (6 \pm 2) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Thermal ionisation energies for holes ( $0.8 \pm 0.3 \text{ eV}$ ) and electrons ( $1.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ ) were measured and a shallow trap level for holes with an ionisation energy of  $0.12 \pm 0.02 \text{ eV}$  was identified. In short pulse ultraviolet experiments direct band to band electron excitation leads to diffraction efficiencies of up to  $3 \cdot 10^{-3}$  with sub-nanosecond response times. In these experiments a new surface sensitive diffraction geometry was implemented.

## Zusammenfassung

Dotierte Dielektrika mit grosser Bandlücke welche photoleitend und elektro-optisch sind, zeigen grosse lichtinduzierte Brechungsindexänderungen. Dieser Effekt ist bekannt als photorefraktiver Effekt und hat ein grosses Potential für Anwendungen in den Bereichen der optischen Bildmanipulation, Datenverarbeitung und Strahlverstärkung. Die Kommerzialisierung solcher Effekte wurde jedoch durch mangelnde Reproduzierbarkeit der gewünschten photorefraktiven Eigenschaften der Materialien behindert.

Diese Dissertation befasst sich mit diesen Fragen im Material Kaliumniobat wobei eine neue Methode zur reproduzierbaren und homogenen Kontrolle der Valenzzustände der Verunreinigungen entwickelt wird. Diese erlaubt die Produktion von optimiertem photorefraktivem Kaliumniobat. Zusätzlich erweitern wir den Wellenlängenbereich der photorefraktiven Empfindlichkeit bis ins nahe Infrarot. Dies ist ein besonders interessantes Resultat im Hinblick auf die Verfügbarkeit von billigen Halbleiter-Diodenlaser.

Kaliumniobat ist ein Dielektrikum mit grosser Bandlücke und mit grossen optischen Nichtlinearitäten. Es gehört zu den besten Materialien für photorefraktive Anwendungen wegen seiner grossen elektro-optischen Koeffizienten.

Die neue Reduktionsmethode für Kaliumniobat basiert auf der Kontrolle der Sauerstoffleerstellendichte im Kristall. Dies wird erreicht indem die Kristalle bei hoher Temperatur einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und -dioxid Gas ausgesetzt werden. Dadurch werden die Valenzen der Dotierungen kontrolliert. Die Reduktion von eisendotiertem Kaliumniobat vergrössert die Amplitude der sichtbarem Licht induzierten Raumladungsfelder um bis zu einem Faktor zehn und beschleunigt deren Aufbau um bis zu einem Faktor dreissig. Wenn die Reduktionsmethode auf Rhodium dotiertes Kaliumniobat angewendet wird, steigt die photorefraktive Empfindlichkeit um vier Grössenordnungen bei einer Wellenlänge von 860 nm. Die Aufbauzeitkonstante erreicht dabei Tiefstwerte von 0.4 s bei einer Intensität von  $1 \text{ Wcm}^{-2}$ . Die beobachtete photorefraktive Empfindlichkeit von  $0.4 \text{ cm}^3\text{kJ}^{-1}$  ist vergleichbar mit der von unreduziertem, eisendotiertem Kaliumniobat bei sichtbaren Wellenlängen.

Diese Dissertation präsentiert eine tiefgreifende Analyse der Reduktion durch Erzeugung von Sauerstoffleerstellen. Diese beinhaltet eine theoretische Beschreibung der Thermodynamik des Reduktionsprozesses und dessen Einfluss auf den photorefraktiven Effekt. Das theoretische Modell erlaubt genaue Voraussagen der Hauptresultate von dauerstrich photorefraktiven Experimenten.

Die verschiedenen Aspekte des photorefraktiven Verhaltens der im Rahmen dieser Arbeit produzierten Kristalle wurden quantitativ charakterisiert. Die Messmethoden umfassen dauerstrich Strahlkopplung bei sichtbaren und nahen infrarot Wellenlängen, Bragg Beugung, gitterperioden- und temperaturabhängigen gepulste zeitaufgelöste Holographie über zehn Zeitdekaden, und dynamische Holographie mit ultraviolett Pulsen.

Die gemessenen Materialeigenschaften sind wichtige mikroskopische Größen wie die effektive Dichte der photoaktiven Zentren und die Transportparameter der photoangeregten Ladungsträger. Zusätzlich wurden die vorher unbekannt Quanteneffizienzen für die Elektron- und Lochanregung bei einer Wellenlänge von 488 nm in eisendotiertem Kaliumniobat gemessen. In photorefraktiven Experimenten mit extern angelegten elektrischen Feldern konnte 70% eines einfallenden Strahles innerhalb einer photorefraktiven Zeitkonstante abgelenkt werden. Eine Lochbeweglichkeit von  $\mu_h = (6 \pm 2) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurde gemessen. Thermische Ionisationsenergien von  $(0.8 \pm 0.3) \text{ eV}$  für Löcher und  $(1.0 \pm 0.1) \text{ eV}$  für Elektronen wurden bestimmt und dabei wurde auch ein flaches Anregungsniveau für Löcher mit einer Energie von  $(0.12 \pm 0.02) \text{ eV}$  beobachtet. Die Interband Anregung von Elektronen und Löchern mittels kurzer ultraviolett Pulsen führt zu Beugungseffizienzen von bis zu  $3 \cdot 10^{-3}$  mit einer Aufbauzeit von weniger als eine Nanosekunde. In diesen Experimenten wurde eine neue oberflächenempfindliche Beugungsgeometrie implementiert.