

文章编号: 0258-7025(2001)02-0165-04

# 双掺杂和三掺杂铌酸锂晶体稳定全息 存储的实验研究\*

刘友文 刘立人 周常河

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

徐良瑛

(中国科学院上海硅酸盐所 上海 200050)

**提要** 对两种不同氧化/还原处理下的四种不同掺杂 Cu:Ce, Mn:Cu:Ce, Mn:Fe 和 Mn:Fe:Mg 的铌酸锂晶体进行了红光和紫光光色效应稳定全息存储的实验研究, 实现了  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Ce}$  和  $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Cu}:\text{Ce}$  晶体中的稳定全息存储。实验结果表明只有高氧化的晶体才能实现稳定全息存储。在高信噪比前提下,  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Ce}$  晶体稳定衍射效率最高。

**关键词** 光折变晶体 稳定全息存储 双掺杂和三掺杂

中图分类号: TB 877 文献标识码: A

## Experimental Study of Non-volatile Holographic Storage of Doubly- and Triply-doped Lithium Niobate Crystals

LIU You-wen LIU Li-ren ZHOU Chang-he

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

XU Liang-ying

(Shanghai Institute of Silicate, The Chinese Academy Sciences, Shanghai 200050)

**Abstract** Four lithium niobate crystals doped with Cu:Ce, Mn:Cu:Ce, Mn:Fe, and Mn:Fe:Mg, which are processed under two different oxidation/reduction conditions, have been studied experimentally for non-volatile holographic storage with ultraviolet and red light. The non-volatile holographic storage in  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Ce}$  and  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Ce}:\text{Mn}$  crystals is realized. The results show that higher oxidized crystals may realize non-volatile holographic storage. The persistent diffraction efficiency of non-volatile holographic storage of  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Ce}$  crystal is the largest on the premise of high signal-to-noise.

**Key words** photorefractive crystal, non-volatile holographic storage, doubly- and triply-doped

## 1 引 言

光折变晶体作为可擦除重写全息数据存储材料已有了广泛深入的研究<sup>[1]</sup>, 其中, 铌酸锂作为一种最常用的光折变晶体。它们存在的主要问题是所存储的信息极易破坏——即在读取时, 所存储的信息很容易被抹除。近来, Buse 等提出了实现稳定性全息存储的一种有效的技术途径<sup>[2]</sup>, 采用掺入两种能级深度不同的杂质铁和锰的  $\text{LiNbO}_3$  晶体。首先, 用非

相干的均匀紫外光对晶体进行预曝光处理, 利用晶体的光色效应, 通过导带把电子从锰离子转移到铁离子中去, 改变晶体对光的吸收, 使晶体对可见光产生吸收, 从而可以用可见光对晶体进行全息存储; 第二步为全息记录过程, 用紫外光和空间干涉的调制红光同时照射晶体进行存储记录, 它可以使调制光的信息同时存储在铁离子和锰离子的光栅之中; 第三步为全息光固定过程, 关闭紫外光, 用红光去抹除铁离子光栅, 使所有的电子都陷入到锰离子中去, 从而保留了对红光不敏感的锰离子光栅, 实现储存信息的光固定。当用红光再进行读出时, 储存在锰离子光栅的信息不会被抹除, 从而达到信息的稳定储存。这种解决方法较原来的光色效应光折变全息<sup>[3]</sup>

\* 国家自然科学基金( No. 69837020 )和中国科学院百人计划资助项目。

收稿日期: 1999-11-12; 收到修改稿日期: 2000-01-06

的改进就在于同时进行紫外激发和红光记录。利用这种方法在双掺杂  $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Fe}$  晶体中的角分全息复用已经实现<sup>[4]</sup>。目前,这种技术已成为光折变晶体全息存储研究的一个热点课题。

我们不仅在双掺杂  $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Fe}$  中实现了这种稳定全息存储,而且在实验和理论上研究了晶体的氧化/还原状态对稳定全息存储性能的影响<sup>[5,6]</sup>。为了寻求掺杂种类、浓度配比和氧化/还原等最佳全息存储条件,需要研究更多种类晶体,本文进一步进行了四种不同掺杂  $\text{Cu}:\text{Ce}$ 、 $\text{Mn}:\text{Cu}:\text{Ce}$ 、 $\text{Mn}:\text{Fe}$  和  $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Mg}$  的铌酸锂晶体在不同氧化/还原条件下的全息存储实验研究,得到了预期的光固定结果。据我们所知,这是除用  $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Fe}$  晶体之外,首次用其他三种不同深度能级的双掺杂或三掺杂的晶体实现光色效应稳定性全息存储。实验结果还证明了我们的理论预言<sup>[6]</sup>,即只有晶体具有较高的氧化程度才能实现全息的稳定存储。此外也发现  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Ce}$  全息记录灵敏度低于  $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Fe}$  晶体,但是无明显的动态散射,并且有着比  $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Fe}$  晶体

高稳定衍射效率,有较好的实用价值。

## 2 晶体的制备

实验所用的四种掺杂的铌酸锂晶体是采用恰克拉斯基(Czochralski)法生长的,掺入的杂质成分和氧化/还原状态如表1所示。晶体#1和晶体#2以Cu作为深能级中心(D带的截止波长为620 nm<sup>[7]</sup>),Ce为浅能级中心;为了提高光固定效率(固定后的衍射效率与固定前的衍射效率的比值),晶体#3和晶体#4再掺入比Cu杂质能级更深的Mn(D带的截止波长为520 nm<sup>[7]</sup>),以Cu和Mn作为深能级中心,Ce为浅能级中心。晶体#5和晶体#6以Mn作为深能级中心,Fe为浅能级中心;晶体#7和晶体#8再掺入抗散射的Mg杂质。这些晶体是在大气环境下生长的,一组在大气中作退火处理,温度为900℃,时间6h,本文称为氧化晶体;另一组在氩气中作还原退火处理,温度为900℃,时间6h,称为还原晶体。每一种晶体切割抛光成大小为10 mm×10 mm×2 mm,光轴平行于长的棱边的长方体。

表1 不同氧化/还原状态下四种不同掺杂  $\text{LiNbO}_3$  的组成

Table 1 Composition of four differently doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals with different oxidation/reduction (O/R) state

Crystals	Composition	Dopant in starting melt	O/R state
# 1	$\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Ce}$	0.011% CuO, 0.085% $\text{Ce}_2\text{O}_3$	O
# 2			R
# 3	$\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Cu}:\text{Ce}$	0.011% CuO, 0.085% $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , 0.007% MnO	O
# 4			R
# 5	$\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Fe}$	0.01% MnO, 0.15% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	O
# 6			R
# 7	$\text{LiNbO}_3:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Mg}$	0.01% MnO, 0.15% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1.3% MgO	O
# 8			R

## 3 实验装置和方法

全息存储的实验装置如图1所示。20 mW的偏振氦氛激光(波长632.8 nm)用1/2波片旋转后(控制入射光为寻常光和非常光),经分光棱镜分束成6.8 mW和7.1 mW的两束光,光束的直径皆为2.5 mm,它们经平面镜反射对称地入射到晶体上,两束光在空气中的夹角为24°,光栅的波矢平行于晶体的光轴。用透紫外的滤光片对75 W的球形超高压汞灯滤光后经会聚透镜聚焦作为非偏振的紫外光源。

首先用紫外光对要记录的部分进行1 h的预曝

光,然后用调制红光和均匀紫外光同时照射晶体进行全息记录,待记录稳定后,关闭紫外光,用其中的一束红光进行读出固定。衍射效率定义为写入光栅的衍射光强与总入射光强的比值。在记录过程中,每隔一定的时间遮挡其中的一束光,用另一束经写入光栅衍射的光测量衍射效率;在固定过程中,用一束光来读出固定并测量衍射效率。

## 4 实验结果

首先用非常偏振光观察全息记录过程中的动态散射效应,结果见表2。发现#6还原的 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$

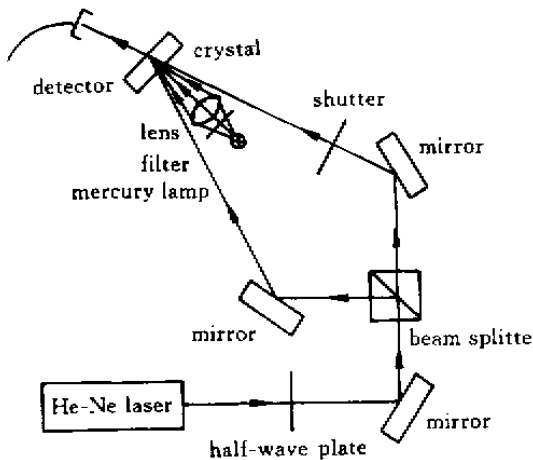
图1 掺杂  $\text{LiNbO}_3$  晶体全息存储的实验装置Fig.1 Experimental arrangement of holographic storage in doped  $\text{LiNbO}_3$  crystals

表 2 8 种晶体用非常偏振光全息记录的动态散射效应

Table 2 Dynamics scattering effect of eight crystals during recording holograph with extraordinarily polarized light

Crystals	Composition	Scattering
# 6	$\text{LiNbO}_3 : \text{Mn} : \text{Fe}$	Strong
# 5	$\text{LiNbO}_3 : \text{Mn} : \text{Fe}$	Secondary
# 2	$\text{LiNbO}_3 : \text{Cu} : \text{Ce}$	Weak
# 4	$\text{LiNbO}_3 : \text{Mn} : \text{Cu} : \text{Ce}$	Weak
# 8	$\text{LiNbO}_3 : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{Mg}$	Weak
# 1	$\text{LiNbO}_3 : \text{Cu} : \text{Ce}$	Not observable
# 3	$\text{LiNbO}_3 : \text{Mn} : \text{Cu} : \text{Ce}$	Not observable
# 7	$\text{LiNbO}_3 : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{Mg}$	Not observable

:Mn 晶体具有最强的动态散射,氧化的 # 5 晶体次之。对于 # 1 氧化的  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cu} : \text{Ce}$  和 # 5 氧化的  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Mn}$ , 用非常偏振光进行全息存储记录,记录后晶体中光栅的衍射图样如图 2 (a)和(b)所示。所以对于 # 5 和 # 6 晶体,为了实现高信噪比的全息存储,用寻常偏振光进行全息存储实验,图 3 (a) ~ (d) 为所有 8 种晶体在全息记录和固定过程中,衍射效率随时间的演化曲线。由于在记录过程中,遮挡记录光束来测量写入光栅的衍射效率,这段间隔等价于用红光和紫光同时进行全息擦除,因此出现实验曲线中的波动。从图中可以看出,所有还原的晶体均具有较快的响应速度,经过一段时间读出固定,它的衍射效率逐渐趋近于零,也就是说,用还原的晶体不能实现全息的稳定性存储。对于氧化的晶体,它们的响应速度低于还原晶体的响应速度,经过

一段时间读出固定,几乎为透明的氧化 # 1, # 3 和 # 5 晶体中记录的光栅的衍射效率逐渐趋近于一个不为零的稳态值,它们能实现稳定性全息存储。对于颜色呈现为淡红色的氧化 # 7 晶体,读出将是破坏性的,原因可能是它在掺入镁后,影响了对深能级杂质的氧化<sup>[8]</sup>,使它比其他三种氧化晶体具有更大的吸收系数,以致于有足够多的电子在抹除铁离子中光栅的同时,也抹除锰离子中的光栅。这些实验结果进一步证明了我们以前的结论和预言,即只有晶体具有较高的氧化程度才能实现全息的稳定存储。

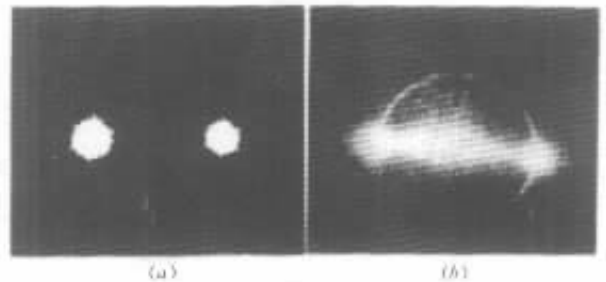


图 2 非常光记录后 # 1 (a) 和 # 5 (b) 晶体的衍射图样

Fig.2 Diffraction patterns of # 1 (a) and # 5 (b) crystals after recording with extraordinarily polarized light

稳定性全息衍射效率是衡量光折变晶体复用全性能的重要指标之一。比较图 3 (a) 和 (c), # 1 即氧化的  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cu} : \text{Ce}$  晶体非常光记录固定后的衍射效率为 10.2%, 高于 # 5 即氧化的  $\text{LiNbO}_3 : \text{Mn} : \text{Fe}$  晶体寻常光记录固定后 5.5% 的衍射效率。因此在确保晶体无明显动态散射,即读出的信息具有高信噪比的前提下, # 1 晶体用非常光进行复用全息存储的性能优于 # 5 晶体用寻常光复用全息存储的性能,但从图 3 (a) 和 (c) 中可以看出 # 1 晶体的全息记录灵敏度低于 # 5 晶体的全息记录灵敏度。# 1 晶体中增加掺入能级比 Cu 更深的 Mn 杂质的 # 3 晶体,光固定的效率从 47% 增加到 57%,但记录的衍射效率从 21.7% 降为 14.4%,它固定后稳定衍射效率 8.2% 低于 # 1 晶体固定后的衍射效率 10.2%,表明增加的锰离子杂质并没有优化晶体的全息存储性能。# 5 晶体中增加掺入 Mg 杂质的 # 7 晶体,具有很强的抗散射性能,但影响了晶体的氧化,进而影响了晶体的全息存储性能。如果 # 7 晶体进一步氧化就可能实现全息的稳定存储,并大大改善晶体的动态散射效应。

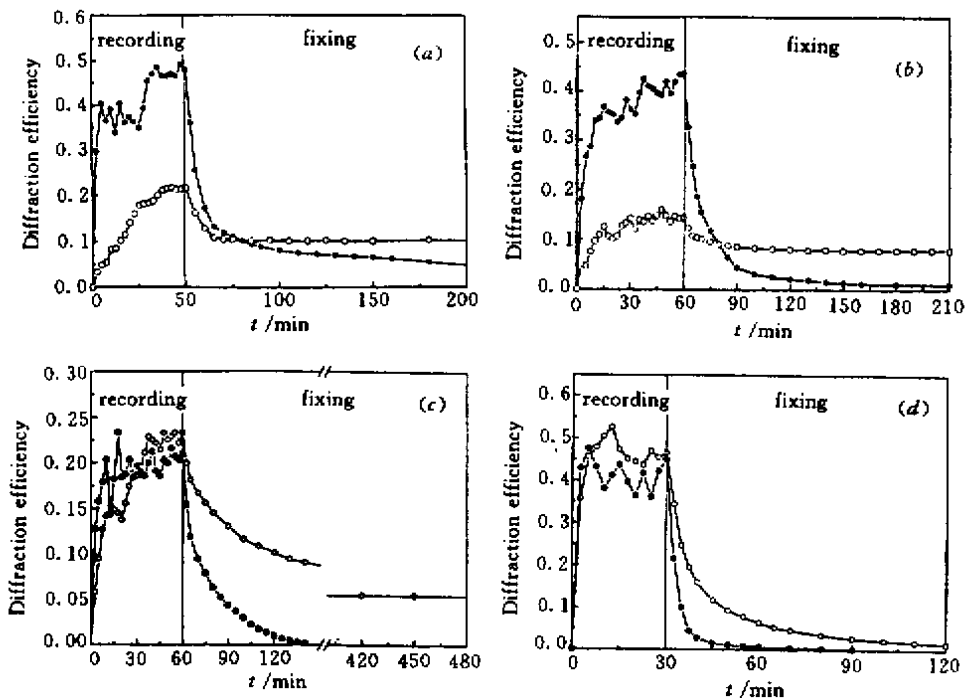


图3 不同掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的记录和固定曲线

(a) #1 和 #2 (b) #3 和 #4 (c) #5 和 #6 (d) #7 和 #8。空圆点和实圆点对应氧化和还原晶体

Fig.3 Recording and fixing curves for differently doped LiNbO<sub>3</sub> crystals

(a) #1 and #2 ;(b) #3 and #4 ;(c) #5 and #6 ;(d) #7 and #8. Open and Solid circle curves correspond to the oxidized and reduced crystals

### 5 结 论

本文对四种不同掺杂 Cu:Ce ,Mn:Cu:Ce ,Mn:Fe 和 Mn:Fe:Mg 并在强氧化和还原两种状态下的铌酸锂晶体进行了红光和紫外光色效应的稳定全息存储实验。其中,首次用除 LiNbO<sub>3</sub>:Mn:Fe 晶体之外其他不同深度能级掺杂的晶体实现稳定性全息存储。实验结果进一步证明了我们理论预言,即只有晶体具有较高的氧化程度才能实现稳定的全息存储。同时发现在高信噪比条件下, LiNbO<sub>3</sub>:Cu:Ce 晶体用非常光全息存储的稳定衍射效率高于 LiNbO<sub>3</sub>:Mn:Fe 晶体用寻常光全息存储的稳定衍射效率,但灵敏度低于 LiNbO<sub>3</sub>:Mn:Fe 晶体。

本研究的主要目的是在相同的条件下比较不同晶体的全息存储性能,没有着重于优化提高衍射效率,对晶体参数和实验条件的优化我们将进一步加以研究,以提高晶体的全息存储性能。

### 参 考 文 献

1 D. Psaltis, F. Mok. Holographic memories. *Sci. Am.*, 1995,

273(5):70~76

2 K. Buse, A. Adibi, D. Psaltis. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature*, 1998, **393**(7):665~668

3 D. L. Staebler, W. Phillips. Hologram storage in photochromic LiNbO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **24**(6):268~270

4 A. Adibi, K. Buse, D. Psaltis. Multiplexing holograms in LiNbO<sub>3</sub>:Fe:Mn crystals. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(10):652~654

5 Y. W. Liu, L. R. Liu, C. H. Zhou *et al.*. Photorefractive holographic storage in photochromic doubly doped LiNbO<sub>3</sub>:Fe:Mn crystals. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, **19**(10):1437~1438 (in Chinese)

6 Y. W. Liu, L. R. Liu, Y. C. Guo *et al.*. The dynamics of holographic storage in doubly doped LiNbO<sub>3</sub>:Fe:Mn. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**(5):880886 (in Chinese)

7 B. Dischler, J. R. Herrington, A. Rauber *et al.*. Correlation of the photorefractive sensitivity in doped LiNbO<sub>3</sub> with chemically induced changes in the optical absorption spectra. *Solid State Comm.*, 1974, **14**(11):1233~1236

8 R. Sommerfeldt, L. Holtman, E. Kratzig *et al.*. Influence of Mg doping and composition on the light-induced charge transport in LiNbO<sub>3</sub>. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1988, **106**(1):89~98