

文章编号: 0258-7025(2005)02-0248-04

LiNbO₃:Cu:Ce 非挥发全息记录掺杂 组份比的优化

董前民, 刘立人, 刘德安, 戴翠霞, 任立勇

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 实验研究了掺杂组份比对 LiNbO₃:Cu:Ce 晶体非挥发全息记录性能的影响。结果表明,在全息记录过程中,掺杂组份比通过改变晶体的紫外光吸收特性而引起全息记录性能的改变。增加 LiNbO₃:Cu:Ce 晶体中 Cu 和 Ce 的掺杂组份比会导致晶体对紫外光吸收的增强,进而提高了全息记录灵敏度和固定衍射效率。在弱氧化处理的掺有 CuO 和 Ce₂O₃ 的质量分数分别为 0.085% 和 0.011% 的 LiNbO₃:Ce:Cu 晶体中,得到了最高的固定衍射效率 $\eta_f = 32\%$ 和记录灵敏度 $S = 0.022 \text{ cm/J}$ 。

关键词 全息;体全息存储;非挥发性;双掺杂 LiNbO₃:Cu:Ce

中图分类号 O 438.1 **文献标识码** A

Optimal Dopant Composition Ratio during Nonvolatile Holographic Recording in LiNbO₃:Cu:Ce Crystals

DONG Qian-min, LIU Li-ren, LIU De-an, DAI Cui-xia, REN Li-yong

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

Abstract The effect of dopant composition ratio on nonvolatile holographic recording in LiNbO₃:Cu:Ce crystals has been investigated experimentally. The results show that the dopant composition ratio affects the performance of nonvolatile holographic recording by altering the ultraviolet light absorption characteristics of the crystals. Increasing the dopant composition ratio of Cu and Ce leads to an increase in the absorption of ultraviolet light and further to an increase in the recording sensitivity and the fixed diffraction efficiency. The maximum values of the fixed diffraction efficiency $\eta_f = 32\%$ and the recording sensitivity $S = 0.022 \text{ cm/J}$ are measured from a weakly oxidized LiNbO₃:Ce:Cu crystal doped with 0.085% CuO and 0.011% Ce₂O₃.

Key words holography; volume holographic storage; nonvolatile; doubly doped LiNbO₃:Cu:Ce

1 引 言

光折变铌酸锂(LN)晶体作为一种重要的体全息存储介质得到了广泛的应用研究^[1,2]。然而在实际应用这些材料进行实用化全息存储时,存在一个挥发性的问题,即在读取过程中,读出光会擦除已存储的信息并放大散射光,从而使信息不能长期存储。Buse 等^[3]提出了双中心全息记录法,在双掺杂 LiNbO₃:Fe:Mn 晶体中实现了非挥发全息记录。双中心全息

记录具有高衍射效率和较小的散射等优点,并且实现了实时和实地的全光的全息固定过程。这一进展在全息数据存储、微光学三维集成系统以及波分复用(WDM)光通信和全光网络等光学信息处理领域中有重要应用前景,并已经成为一个国际研究热点^[4~9]。

从原理上讲,过渡金属 Cu 和 Ce 也可以掺入 LN 晶体并分别作为深陷阱中心和浅陷阱中心^[3]。这样在 LN 晶体中可以实现四种可能的掺杂配方:

收稿日期:2003-12-02;收到修改稿日期:2004-04-28

基金项目:中国科学技术部(2002CCA03500)资助课题。

作者简介:董前民(1970—),男,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事光折变全息记录及应用研究。

E-mail:qm_dong@sohu.com

LiNbO₃:Fe:Mn, LiNbO₃:Ce:Mn, LiNbO₃:Cu:Ce 和 LiNbO₃:Fe:Cu^[5~7]。在这四种双掺杂 LN 晶体中, LiNbO₃:Cu:Ce 因具有高的固定衍射效率和低的散射噪声, 成为一种非常有前途的非挥发全息记录材料^[8]。刘友文等^[5,8]报道了用两种照明方法在 LiNbO₃:Cu:Ce 晶体中实现非挥发全息存储并进行了记录和敏化光强的优化实验研究^[9]。任立勇等^[9]报道了从全息记录到读出的最佳切换, 获得了非常高的固定衍射效率。本文从实验上研究了掺杂组份比对 LiNbO₃:Cu:Ce 晶体非挥发全息记录性能的影响, 发现这些影响是通过改变晶体的紫外光吸收特性来实现的。

2 样品准备和透射谱分析

实验样品是若干具有不同掺杂组份比和退火(氧化还原)条件的 x 切同成分 LiNbO₃:Ce:Cu 晶体。掺杂组份比定义为晶体生长过程中加入到熔体中的 CuO 和 Ce₂O₃ 的质量分数比。用 Czochralski 法在大气环境下生长了三种掺杂组份比的 LiNbO₃:Ce:Cu 晶体: $w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.085\%$ 和 $w(\text{CuO}) = 0.011\%$, $w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.045\%$ 和 $w(\text{CuO}) = 0.045\%$ 以及 $w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.011\%$ 和 $w(\text{CuO}) = 0.085\%$ 。长成后的样品分别在 650℃ 的大气环境下进行弱氧化处理(退火 24 h)和强氧化处理(退火 79 h)。将样品切割成尺寸为 10 mm×10 mm×2.5 mm, 光轴平行于长的棱边的薄片, 所有的面抛光到光学质量。相关的晶体参数在表 1 中给出。

表 1 样品的标号、掺杂组份比和氧化还原退火条件

Table 1 Notation, dopant composition ratio, and annealing condition of the specimens investigated

Notation	Dopant composition ratio	Annealing condition (at 650℃ in air)
LN1	$w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.085\%$, $w(\text{CuO}) = 0.011\%$	24 h (Weakly oxidized)
LN2	$w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.085\%$, $w(\text{CuO}) = 0.011\%$	79 h (Strongly oxidized)
LN3	$w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.045\%$, $w(\text{CuO}) = 0.045\%$	24 h (Weakly oxidized)
LN4	$w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.045\%$, $w(\text{CuO}) = 0.045\%$	79 h (Strongly oxidized)
LN5	$w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.011\%$, $w(\text{CuO}) = 0.085\%$	24 h (Weakly oxidized)
LN6	$w(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0.011\%$, $w(\text{CuO}) = 0.085\%$	79 h (Strongly oxidized)

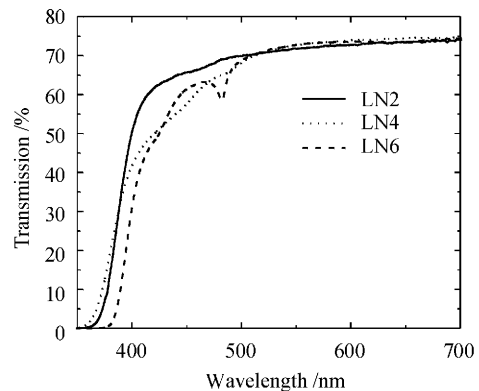


图 1 紫外曝光前样品 LN2, LN4 和 LN6 的透射谱线

Fig. 1 Transmission spectra of the specimens LN2, LN4 and LN6 before UV exposure

图 1 给出具有相同氧化还原条件和不同掺杂组份比的 LiNbO₃:Cu:Ce 晶体 LN2, LN4 和 LN6 在紫外光曝光前的透射谱线。从图 1 可以看出, 晶体对紫外光(波长为 390 nm)的透过率与掺杂组份比有关, 掺杂组份比越大, 紫外光的透过率越小; 晶体对红光(波长 633 nm)的透过率几乎与掺杂组份比无关且远大于对紫外光的透过率。晶体对紫外光和红光具有不同的吸收特性是由于这两种波长的光对俘获在深、浅陷阱中的电子具有不同的激发特性。红光只能激发浅陷阱中心(Ce)的电子, 而紫外光能同时激发深陷阱中心(Cu)和浅陷阱中心(Ce)的电子。尽管晶体 LN2, LN4 和 LN6 具有不同的掺杂组份比, 但是其氧化特性使得所有的浅陷阱中心(Ce)是空的或仅被少量电子所占据, 从而由浅陷阱中心的电子激发而导致的红光吸收很弱且几乎与掺杂组份比无关。晶体对紫外光透过率的不同是由于具有不同的掺杂组份比造成的。对具有相同氧化还原状态的 LiNbO₃:Ce:Cu 晶体来说, 增加 Cu 和 Ce 的掺杂组份比将导致深陷阱中心电子数密度的增加, 从而进一步增强了晶体对紫外光的吸收。样品 LN6 具有最大的掺杂组份比, 因而产生最强的紫外光吸收。

图 2(a)~(c) 分别给出了三组实验样品 LN1&LN2, LN3&LN4 和 LN5&LN6 在紫外光曝光前后的透射谱线。在这些谱线中, 有两点值得注意: 首先, LiNbO₃:Cu:Ce 晶体对红光的透过率在紫外光曝光前后并不产生显著的改变, 这个现象就是无敏化效应^[5]。研究表明, 在非挥发全息记录过程中, 无敏化效应有利于实现高的固定效率和低的散射噪声^[8]。其次, 在每一组实验样品中, 特别是在

LN3&LN4 和 LN5&LN6 中,观察到弱氧化样品在紫外曝光前对紫外光和红光的透过率都有所减弱,

如图 2(b)和图 2(c)所示,其原因在于弱氧化退火处理增加了深、浅陷阱中心的电子数密度。

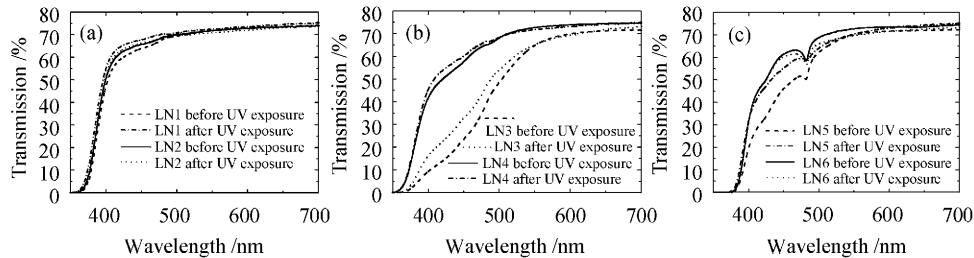


图 2 三组实验样品 LN1&LN2(a),LN3&LN4(b) 和 LN5&LN6(c)在紫外曝光前后的透射谱线

Fig. 2 Transmission spectra of the three groups of specimens LN1&LN2 (a), LN3&LN4 (b), and LN5&LN6 (c) before and after UV exposure, respectively

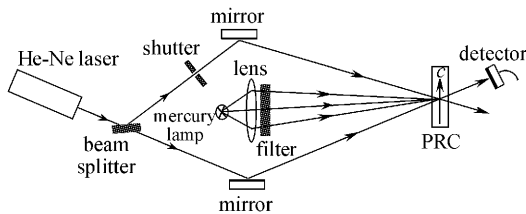


图 3 双中心非挥发全息记录的实验装置图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup for two center nonvolatile holographic recording

3 实验结果和讨论

采用传统的三步记录方案在样品中记录非挥发全息图^[3]。实验装置如图 3 所示。75 W 的球形超高压汞灯,用透紫外的滤光片滤光后经汇聚透镜聚焦作为无偏振的紫外敏化光源(波长 390 nm,强度 20 mW/cm²)。35 mW 的 He-Ne 激光由光束分束器分为强度相等的两束(波长 633 nm,每束光的强度 150 mW/cm²,寻常偏振),分别经平面镜反射后对称地入射到晶体上进行全息记录。记录光栅的波矢方向平行于晶体光轴。记录过程中,用每隔一定的时间遮挡其中一束记录光(遮挡时间(0.5 s)的方法测量光栅的衍射效率。衍射效率(η)定义为衍射光强与入射记录光强的比值。

图 4(a)~(c)分别给出三组实验样品 LN1&LN2, LN3&LN4 和 LN5&LN6 的全息记录和读出曲线。样品的记录灵敏度(S)和固定衍射效率(η_f)可以从相应的记录和读出曲线得到,结果在表 2 中给出。记录灵敏度定义为衍射效率平方根的初始记录斜率对总的记录光强和样品厚度归一化,单位是 cm/J。样品在没有紫外曝光时的记录灵敏度也在表 2 中给出(括号中的值)。从图 4 和表 2 可以看出,LiNbO₃:Cu:Ce 晶体非挥发全息记录性能

与掺杂组份比有关,掺杂组份比越大,则得到的记录灵敏度和固定衍射效率的值越高。上述掺杂组份比和非挥发全息记录的关系可以用 LN 晶体的紫外光吸收特性来解释。从本质上讲,双中心非挥发全息记录是通过记录和敏化光激发电荷载流子在深、浅陷阱中的重新分布来实现的。显然,晶体的光子吸收特性将影响全息记录的速度和记录光栅的强度。在 LiNbO₃:Cu:Ce 晶体中进行非挥发全息记录时,紫外光的作用是通过导带把电子从 Cu 陷阱中心转移到 Ce 陷阱中心,使 Ce 陷阱中心的电子数密度增加。晶体对紫外光的吸收越强,Cu 陷阱中心的电子激发率就越大,从而 Ce 陷阱中心的电子俘获率也就越大;更多的电子填充在 Ce 陷阱中心有助于在晶体中建立更快和更强的全息光栅。LiNbO₃:Cu:Ce 晶体的紫外吸收特性受掺杂组份比的影响,增大掺杂组份比将导致晶体对紫外光吸收的增强,进而提高了晶体的非挥发全息记录的灵敏度和固定衍射效率。在三组实验样品中,LN5&LN6 具有最大的掺杂组份比,因而在非挥发全息记录实验中得到了最高的记录灵敏度和固定衍射效率。

从图 4 的实验曲线还可以看出,在每一组具有相同掺杂组份比的两个样品中(如 LN5&LN6),弱氧化处理的样品具有更高的记录灵敏度和固定衍射效率。弱氧化样品中非挥发全息记录性能的提高是由于弱氧化退火处理增强了样品的紫外光吸收。

比较样品在紫外曝光前后的记录灵敏度,发现经紫外曝光后的样品记录灵敏度提高了。紫外曝光不会影响 LiNbO₃:Cu:Ce 晶体的全息固定衍射效率,但是它可以提高记录速度,这与文献[3]的结论相符。

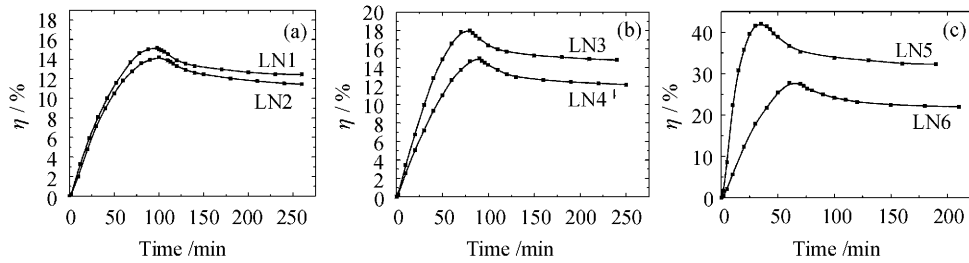


图 4 三组实验样品 LN1&LN2(a), LN3&LN4(b)和 LN5&LN6(c)的记录和读出曲线

Fig. 4 Recording and readout curves for the three groups of specimens LN1&LN2 (a), LN3&LN4 (b), and LN5&LN6 (c)

表 2 样品在紫外曝光前后的记录灵敏度 S 和固定衍射效率 η_f , 括号内为曝光前的记录灵敏度

Table 2 Recording sensitivity of samples before (in bracket) and after (out bracket) UV exposure.

 S is recording sensitivity, η_f is fixed diffraction efficiency

Notation	LN1	LN2	LN3	LN4	LN5	LN6
$S / (\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{J})$	3.7 (3.4)	3.3 (2.7)	4.3 (3.2)	3.9 (2.8)	22.2 (10.7)	10.1 (4.1)
$\eta_f / \%$	12.5	11.5	14.9	12.4	32.3	22.2

4 结 论

掺杂组份比改变了 LiNbO₃:Ce:Cu 晶体的紫外光吸收特性,进而影响了其非挥发全息记录性能。掺杂组份比越大,则晶体对紫外光的吸收越强,最终得到的固定衍射效率和记录灵敏度也越高。在经弱氧化处理的掺有 CuO 和 Ce₂O₃ 的质量分数分别为 0.085% 和 0.011% 的 LiNbO₃:Ce:Cu 晶体中,得到了最高的固定衍射效率 $\eta_f = 32\%$ 和记录灵敏度 $S = 0.022 \text{ cm}^2/\text{J}$ 。

尽管大的掺杂组份比有利于实现高性能非挥发全息记录,但是实际的最大掺杂组份比必须有一个限制。当掺杂组份比超过一定限度时,浅陷阱中心的密度将太小而不能提供足够大的空间进行有效的电子交换,因而不能实现有效的非挥发全息记录。

参 考 文 献

- Dong Liangwei, Yan Xiaona, Shi Kaiyuan *et al.*. Theory of electric field-controlled 2×2 photorefractive switch [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(7):787~792
董良威,闫晓娜,史开源等. 利用光折变晶体的电光、压电效应实现 2×2 光开关的原理[J]. *光学学报*, 2003, **23**(7):787~792
- Wan Yuhong, Yuan Wei, Liu Guoqing *et al.*. Study on the

- characteristics of scattering noise in photorefractive holographic storage [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(6):529~532
万玉红,袁 桦,刘国庆等. 光折变晶体全息存储中散射噪声特性的研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(6):529~532
- K. Buse, A. Adibi, D. Psaltis. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals [J]. *Nature*, 1998, **393** (6686):665~668
- Liu De'an, Liu Liren, Liu Youwen *et al.*. Experimental study on self-diffraction effect during photochromic nonvolatile holographic storage in (Fe, Mn):LiNbO₃ crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(10):1190~1193
刘德安,刘立人,刘友文等. 光色效应(Fe, Mn):LiNbO₃晶体非挥发性全息存储中自衍射效应的实验研究[J]. *光学学报*, 2001, **21**(10):1190~1193
- Youwen Liu, Liren Liu, Changhe Zhou *et al.*. Nonvolatile photorefractive holograms in LiNbO₃:Cu:Ce crystals [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(12):908~910
- De'an Liu, Liren Liu, Changhe Zhou *et al.*. Nonvolatile holograms in LiNbO₃:Fe:Cu by use of the bleaching effect [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(32):6809~6811
- X. Yue, A. Adibi, T. Hudson *et al.*. Role of cerium in lithium niobate for holographic recording [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(9):4051~4055
- Youwen Liu, Liren Liu, De'an Liu *et al.*. Intensity dependence of two-center nonvolatile holographic recording in LiNbO₃:Ce:Cu crystals [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **190**:339~343
- Lirong Ren, Liren Liu, De'an Liu *et al.*. Optimal switching from recording to fixing for high diffracted efficiency from a LN:Cu:Ce photorefractive nonvolatile hologram [J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(2):186~188