

文章编号: 0253-2239(2004)07-947-6

掺 Ce, Fe 系列 LiNbO₃ 晶体光折变效应光存储特性*

许心光¹ 许贵宝¹ 胡大伟¹ 王正平¹ 杨旭东¹ 邵宗书¹ 徐悟生² 徐玉恒²

(¹ 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)
(² 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 研究了系列 Ce:Fe 掺杂以及不同后处理态(生长态、还原态和氧化态)铌酸锂晶体的透过率光谱和光折变全息存储特性。实验结果表明单掺 Ce 铌酸锂晶体具有较好的图像存储质量和较宽的透过率光谱范围,二波耦合增益相对较低;高掺杂铌酸锂样品的透过率光谱范围较窄,光折变二波耦合增益较低。晶体的后处理对铌酸锂样品的光折变特性影响明显,双掺 Ce:Fe 还原态铌酸锂晶体具有较高的二波耦合增益;氧化态样品具有较大的透过率光谱范围;还原态样品具有较大的光折变二波耦合增益特性。实验结果还表明在同种样品中难于同时获得大的二波耦合增益和图像存储质量。

关键词: 非线性光学; 晶体; 晶体掺杂; 退火; 光谱; 图像存储; 光折变效应

中图分类号: O743⁺.1 文献标识码: A

Photorefractive Holographic Storage Properties in Ce:Fe-Doped LiNbO₃ Crystals

Xu Xinguang¹ Xu Guibao¹ Hu Dawei¹ Wang Zhengping¹ Yang Xudong¹
Shao Zongshu¹ Xu Wusheng² Xu Yuheng²

(¹ State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)
(² Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Received 13 May 2003; revised 3 September 2003)

Abstract: Photorefractive holographic storage and optical transmission spectra properties were studied in a series of Ce:Fe-doped LiNbO₃ crystals including different dopants, different concentrations of dopants, and different post-proposed samples (as-grown or reduced or oxidized). The experimental results show that the top-quality photorefractive holographic storage, the wide range of optical transmission spectra and the relatively small gain of two-wave coupling can be found in Ce-doped LiNbO₃ crystal. The optical transmission spectra range and the gain of two-wave mixing is small in the high concentrations Fe-doped LiNbO₃ crystals. Post-disposed (reduced or oxidized) samples had influence on the photorefractive property. The high gain of photorefractive two-wave coupling can be found in Ce:Fe-doped reduced LiNbO₃ crystal. The wider optical transmission spectra range can be obtained in the oxidized samples. And the greater gain of photorefractive two-wave coupling can be obtained in reduced samples. It is difficult to obtain the high gain of photorefractive two-wave coupling and the image storage quality simultaneously.

Key words: nonlinear optics; crystal; doped crystals; anneal; optical spectra; image storage; photorefractive effect

* 国家 973 计划 (G19990330)、国家 863 计划

(2001AA31304)资助课题。

E-mail: xgxu@icm.sdu.edu.cn

收稿日期:2003-05-13;收到修改稿日期:2003-09-03

1 引 言

LiNbO₃ 晶体具有优良的电光特性和较大的光学非线性,在光存储、光放大、光开关、窄带滤波等方

面有着广泛的应用前景^[1~11]。在光学全息存储领域,目前 LiNbO₃ 晶体是应用最广泛的晶体之一。20 世纪 90 年代,研究者在 1 cm³ 的掺 Fe:LiNbO₃ 晶体中存储并再现了 500 幅全息图;随后在同样的 LiNbO₃ 晶体中存储了 1000 页数字数据并复制回数字计算机的存储器。近年来研究者利用 90° 的写入光配置改善全息图的固定特性和信噪比;利用相位共轭光改善光栅固定特性,提高记录速度^[12~14]。LiNbO₃ 晶体具有众多的优异性能,还表现在掺杂改性方面,例如在波导、倍频、电光调制等方面,通过掺 Mg 和 Zn 等离子提高其抗光损伤能力;在固体激光基质材料方面,通过掺入稀土离子,作为激活剂,获得激光晶体;在光折变方面,通过掺入过渡金属离子 Fe(或 Cu, Ce, Mn, Co 等,光折变敏感杂质)提高光折变能力^[9]。最近的研究结果表明,双掺 Mg 和 Fe, In 和 Fe 晶体全息光栅的写入和擦除的时间比单掺 Fe 缩短约一个数量级^[8,10]。这对未来光电子技术的发展具有重要作用。

本文对几种 Ce 和 Fe 掺杂(单掺和双掺)

LiNbO₃ 晶体的光折变效应及光存储特性进行了研究,对优选光折变材料提供实验依据。

2 样品制备及光谱特性

提高 LiNbO₃ 晶体的性能,除了从生长工艺和掺杂改性外,晶体的退火(氧化或还原)处理,对晶体的性能有重大影响。两种氧化方法为:1)在富氧气氛下进行退火;2)将晶体埋在 Nb₂O₅ 粉末中进行高温退火(1150 °C, 10 h)。两种还原方法为:1)在真空或缺氧气氛下进行退火;2)将晶体埋在 Li₂CO₃ 粉末中进行高温退火(500~550 °C, 24 h)。退火过程中通过改变温度和时间控制晶体氧化和还原程度。氧化处理后的晶体,颜色一般变成浅黄色。还原处理后的晶体,颜色一般变深,成红棕色。

表 1 为实验用 LiNbO₃ 晶体样品参量。图 1 为 Ce, Fe 系列掺杂光折变 LiNbO₃ 晶体透过率光谱特性。10[#] 和 12[#] 样品为研究较多的单掺 Fe 的 LiNbO₃ 晶体,作为研究双掺杂 LiNbO₃ 晶体特性的对照样品。

Table 1 The parameters for several LiNbO₃ crystals

Sample No.	Crystal size (a)×(b)×(c) /mm	Adulterant and mass fraction/(%)	State
1	2.7×10.0×10.2	Ce:0.1;	Reduced
4	3.8×5.7×7.7	Ce:0.1; Fe:0.1	As-grown
8	2.2×9.8×11.9	Ce:0.1; Fe:0.06	Reduced
9	2.5×9.9×12.0	Ce:0.1; Fe:0.03	Oxidized
10	2.5×11.0×15.0	Fe:0.06	Oxidized
11	2.1×9.8×11.9	Ce:0.1; Fe:0.06	As-grown
12	2.2×11.0×15.0	Fe:0.06	As-grown

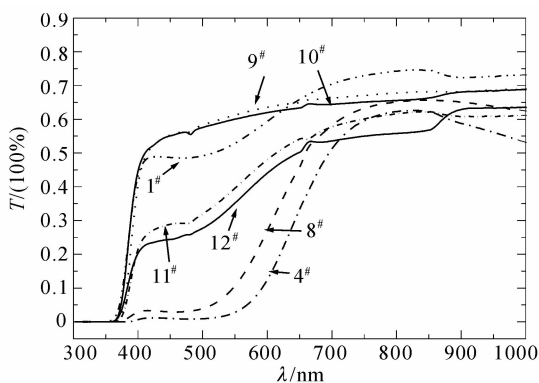


Fig. 1 Optical transmission spectra in LiNbO₃ crystals

从图中可以看出,还原态单掺 Ce 样品(1[#])在 400~800 nm 之间都有较好的光谱透过率特性;掺 Fe 离子浓度对晶体的透过率波段有明显的影响,具体地讲,掺 Fe 离子浓度越高,透过率波段越窄,当掺 Fe 离子浓度达到 0.1% 时,入射光波在 550 nm 以下的波段几乎全部被晶体吸收,在此波段使用的入

射光将很难获得理想的光折变特性。如 4[#] 样品,在 632.8 nm 时的透过率也仅为 25.7%,从其透过率谱可以预见,该晶体不适宜作为光折变晶体在常用的激光波长下使用。11[#] 和 12[#] 样品的透过波段较宽,而且在 514.5 nm 波长左右有吸收峰,预示着此波段可能有较好的光折变性能。从图 1 还可以看出,氧化态样品的透过率波段有明显增加,在 400~1200 nm 都没有强吸收;氧化处理使晶体的透过率波段紫移,还原处理使晶体的透过率波段红移。

3 Ce, Fe 掺杂 LiNbO₃ 晶体光存储和光放大实验特性

光放大和存储的实验配置如图 2 所示。光源为 He-Ne 激光器,输出光强为 20 mW,波长为 632.8 nm。光放大两入射光的光强比为 $I_s:I_p=1:2.6\times 10^4$,图像存储时,抽运光强不变,光强比为 $I_s:I_p=1:150$ 。

两入射光夹角为 $36^\circ \sim 40^\circ$ 之间。图中 $P_{\lambda/2}$ 为半波片；PBS 为偏光器；M 为全反镜；BS 为半反镜；SF 为扩束器；P 为光阑； L_1, L_2, L_3 为聚光透镜；I 为图像；A 为

衰减片；PD 为光电探测器；S 为屏，虚线内部分用于测量信号光强的变化，亦可以用接收屏代替，用于图像的采集和观察；两入射光的夹角为 2θ 。

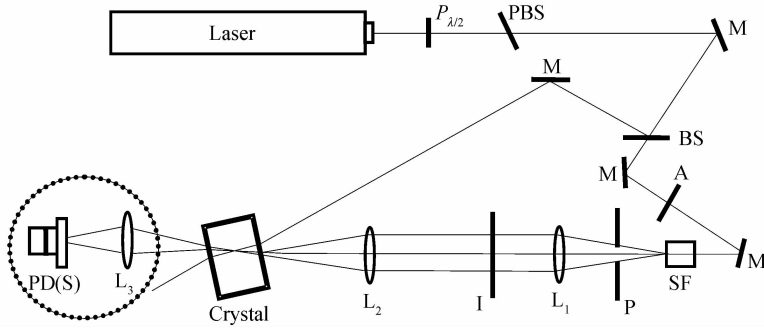


Fig. 2 Experimental arrangement of image magnification and storage in LiNbO₃ crystals. $P_{\lambda/2}$: half-wave plate; PBS: polarizing beam splitter; M: mirrors; BS: beam splitters; A: attenuator; SF: collimating spatial filter; P: pinholes; I: image; L: focusing lens; PD: photodetector; S: screen

图 3~图 8 为信号光图像放大与存储图像。其中 (a*) 为原始图像, (a) 为加入晶体后, 透过晶体的信号光路的图像, (b) 为稳态时放大或存储的图像, (c)(d) 等为不同条件下抽运光读出图像。在此实验条件下, 4# 样品的光放大增益非常弱, 难于发现增益现象。没有获得图像放大和存储实验特性。

(1#, 8#), 图像存储质量差异较明显, 单掺 Ce 1# 样品存储图像质量最佳, 噪声光较弱, 而且有较大的读出范围, 读出光在晶体写入点以外 $z=3.05$ mm 时仍然可以读出较好质量的存储图像。双掺 Ce, Fe 的 8# 样品存储质量最差, 噪声也很强, 晶体的光折变光散射较严重, 如图 4。

从图 3 和图 4 中可以看出, 两种还原态样品

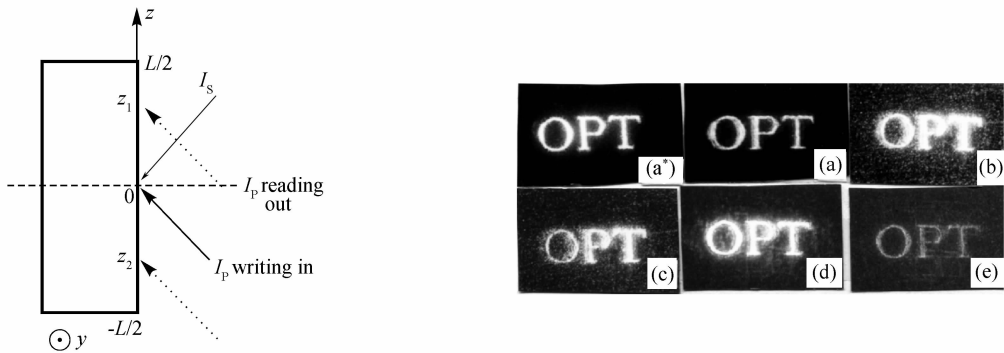


Fig. 3 Holographic storage photographs in reduced samples (No. 1). (a*) Primordial photograph, (a) primordial photograph through samples, (b) the photographs magnified or recorded in the steady state, (c) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (d) $z=1.75$ mm, (e) $z=3.05$ mm

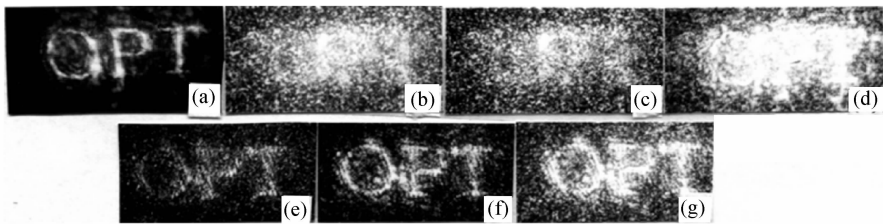


Fig. 4 Holographic storage photographs in reduced samples (No. 8). (a) Primordial photograph through samples, (b) the photographs magnified or recorded in the steady state, (c) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (d) $z=1.08$ mm, (e) recording photographs altered position and degree, $t=1$ min, (f) reading out photograph with pumped beam, $z=0.5$ mm, (g) altered x and y position

实验发现图像存储和读出质量最好的位置并不是在写入位置,而是存在着位置偏移,最佳读出位置的偏移量,不同的样品或不同的原始图像实验结果有所差异。实验还发现,不论样品的 z 方向是晶体的 $+c$ 还是 $-c$ 方向,读出光获得最佳存储图像的位置总是向抽运光入射方向偏移。几种样品的实验结果表现为 z 方向是晶体 $+c$ 方向时,读出图像光较强,质量略好。这与另外几种较常用的光折变晶体钛酸钡和钾钠铌酸锶钡有较大不同^[15~17]。

图 5 和图 6 分别为氧化态的 9[#] 和 10[#] 样品的图像存储和读出的实验照片。从图中可以看出,两

种氧化态样品,图像存储质量差异不显著,单掺 Fe 10[#] 和双掺 Ce, Fe 9[#] 样品存储图像质量要好于双掺 Ce, Fe 8[#] 还原态样品,而略逊于 1[#] 还原样品。两种氧化态样品的写入和读出的噪声光都较弱,尽管两种样品的图像增益相对较弱,但读出时,比较能“全真”再现。这也表现了氧化态样品的吸收少,光激发少,漂移也小。与还原态样品的特点相类似,读出图像质量最好的位置也不是在写入位置,同样存在着位置偏移,读出光获得最佳存储图像的位置也是向抽运光入射方向偏移。最佳读出位置的偏移量,不同的样品和不同的图像有所差异。

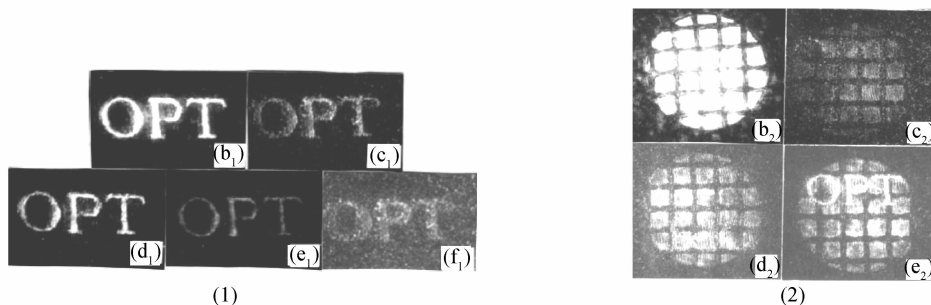


Fig. 5 Holographic storage photographs in oxidized samples (No. 9). (b₁) The photographs magnified or recorded in the steady state, (c₁) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (d₁) $z=0.9$ mm, (e₁) $z=2$ mm, (f₁) $z=-0.35$ mm; (b₂) the photographs magnified or recorded in the steady state, (c₂) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (d₂) $z=0.68$ mm, (e₂) reading out crosstalk photograph $z=1.45$ mm

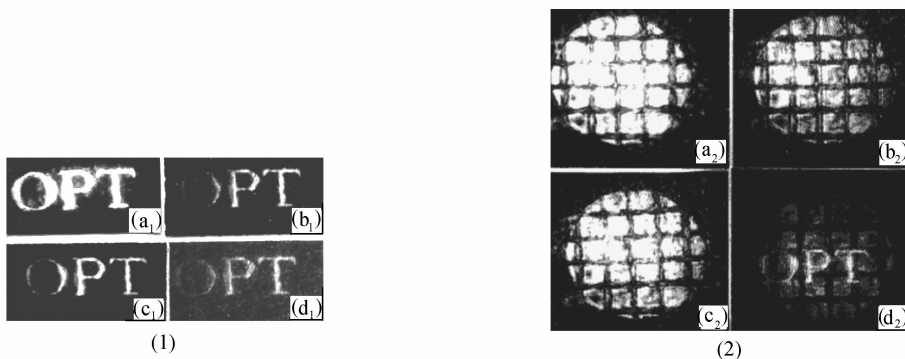


Fig. 6 Holographic storage photographs in oxidized samples (No. 10). (a₁) The photographs magnified or recorded in the steady state, (b₁) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (c₁) $z=1.15$ mm, (d₁) $z=-0.5$ mm; (a₂) the photographs magnified or recorded in the steady state, (b₂) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (c₂) $z=0.65$ mm, (d₂) reading out crosstalk photograph altered x and y position

图 7 和图 8 分别为生长态的 12[#] 单掺 Fe 和 11[#] 双掺 Ce, Fe 样品的图像存储和读出的实验照片。实验结果表明,两种生长态样品,存储图像的衍射强度较大,质量差异不显著。单掺 Fe 12[#] 样品在入射点的读出图像噪声光较强,双掺 Ce, Fe 11[#] 样品在入射点的读出图像噪声光较弱。双掺 Ce, Fe 11[#] 样品在 $-z$ 位置仍然可以读出质量较好存储图

像,如图 8(f)。

生长态样品与氧化还原态样品的比较一致的特点是,读出图像质量最好的位置都不在写入位置,存在着位置偏移,读出光获得最佳存储图像的位置表现为向抽运光入射方向偏移。

比较相同掺杂离子和相同掺杂浓度,不同的晶体后处理态的几种样品。如 Ce:Fe=0.1:0.06 的

11[#] 生长态(图 8)和 8[#] 还原态(图 4),可以看出,生长态样品的图像存储和图像读出的质量都优于 8[#] 还原态样品,生长态样品的光折变散射噪声光也相对较弱。而从 Fe(0.06)的 12[#] 生长态(图 7)和 10[#] 氧化态(图 6),可以看出,生长态样品和氧化态样品

的图像存储和图像读出的质量,差异显著。生长态的样品光放大强度优于氧化态样品,有较强的光衍射,相对而言,其光折变散射噪声光也相对较强。从氧化态样品的实验结果来看,其图像存储和读出的散射噪声较弱,信噪比相对要高。

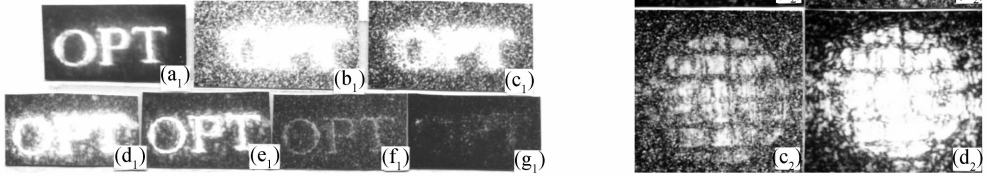


Fig. 7 Holographic storage photographs in as-grown samples (No. 12). (a₁) Primordial photograph through samples, (b₁) the photographs magnified or recorded in the steady state, (c₁) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (d₁) $z=1.2$ mm, (e₁) $z=1.4$ mm, (f₁) $z=3.65$ mm, (g₁) $z=-2.1$ mm; (a₂) primordial photograph through samples, (b₂) the photographs magnified or recorded in the steady state, (c₂) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (d₂) $z=0.88$ mm

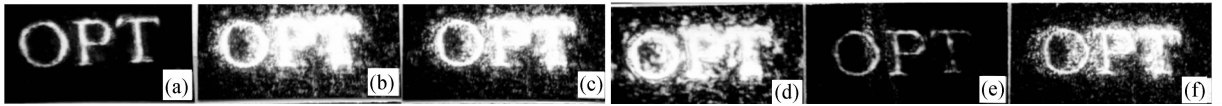


Fig. 8 Holographic storage photographs in as-grown samples (No. 11). (a) primordial photograph through samples, (b) the photographs magnified or recorded in the steady state, (c) reading out photograph with pumped beam, $z=0$, (d) $z=1.2$ mm, (e) $z=2.4$ mm, (f) $z=-0.2$ mm

实验还发现,当写入角度不变时,改变入射点位置进行图像的再写入时,可以同时读出前后两次写入的图像;读出时,改变读出点 z 和 y 的值,可以选择读出任意一个存储图像,或同时读出。同时读出时,习惯称为图像串扰或图像关联(主要是读出光斑的尺寸较大引起的,直径约 2 mm),在 LiNbO₃ 晶体中,都可以得到这一实验现象。这一实验现象一方面说明该晶体的存储时间长,不易被擦除,另一方面说明该晶体的全息存储较容易实现,读出条件降低,只要读出光入射角度满足衍射条件,几乎在晶体的任何位置都很容易读出存储的图像。

实验中,当改变入射角度进行两次不同图像的再写入,读出时很难同时读出两次写入的不同图像,这也说明光折变晶体全息存储对入射角度的敏感度要大大强于对位置的敏感度,图像串扰不明显。

表 2 为 LiNbO₃ 晶体的光放大增益和图像存储特性。此处增益: $g^* = (I_s - I'_N) / I_{s0}$, I'_N 表示初始时刻,仅有抽运光时的光散射噪声光强。从实验结果可以看出,掺杂离子和掺杂浓度对 LiNbO₃ 晶体的光放

大增益和图像存储特性有显著影响,晶体的氧化和还原处理对改变晶体的相关特性有明显的作用。

Table 2 Comparison with the gain and the quality of images for several LiNbO₃ crystals,

$$2\theta = 36^\circ$$

Sample No.	1	8	9	10	11	12
Gain g^*	50	2154	9	9	112	784
The quality of images storage	Best	Worse	Better	Better	Better	Bad

结论 掺 Fe 样品有较高的光放大增益,图像存储和读出质量一般;而掺 Ce 样品却具有很好图像存储和读出质量,光放大相对较低。

LiNbO₃ 晶体的还原处理较明显地提高了晶体光放大增益和图像存储质量。而氧化处理可以改善其图像存储质量,提高晶体的透过率波段范围,在可见波段都具有较好光折变性能。

具有最大光放大增益的样品不一定具有最好的图像存储特性,图像存储和读出质量好,则其光放大增益低,反之亦然。这表明晶体的最佳光放大特性

和最佳光存储特性较难以同时获取,需要某种平衡或折中。

参 考 文 献

- 1 Dou S X, Chi Mingjun, Zhang Xinya *et al.*. Effect of reflection and 2K gratings on self-pumped phase-conjugate mirrors: theoretical and experimental studies. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1999, **16**(3):428~434
- 2 Korneev N, Apolinar-Iribe A, Sanchez-Mondragon J. Theory of multiple-beam interaction in photorefractive media. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1999, **16**(4):580~586
- 3 Adibi Ali, Buse K, Psaltis D. Multiplexing holograms in $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Mn}$ crystals. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(10): 652~654
- 4 Chang C C, Russell K L, Hu G W. Optical holographic memory using angular-rotationally phase-coded multiplexing in a $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ crystal. *Appl. Phys. (B)*, 2001, **72**(3):307~310
- 5 Buse K, Adibi A, Psaltis D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature*, 1998, **393**(6686):665~668
- 6 Zhang Guoquan, Kamber N Y, Xu Jingjun *et al.*. Light-amplification competition between fanning noise and the signal beam in doped lithium niobate crystals. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1999, **16**(6):905~910
- 7 Kamber N Y, Zhang Guangyin, Liu Simin *et al.*. Study of the self-defocusing in $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}, \text{Mg}$ crystals. *Opt. Commun.*, 2000, **184**(5/6):475~483
- 8 Phillips W, Amodei J J, Staebler D L. Optical and holographic storage properties of transition metal doped Lithium Niobate. *RCA Review*, 1972, **33**(1):94~109
- 9 Volk T, Rubinina N, Wohlecke M. Optical-damage-resistant impurities in Lithium Niobate. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(9):1681~1687
- 10 Tomita Y, Matsushima S. Photorefractive beam coupling between orthogonally polarized light beams by linear dichroism in Cu-doped potassium sodium strontium barium niobate. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1999, **16**(1): 111~116
- 11 An X, Psaltis D, Burr G W. Thermal fixing of 10000 holograms in $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(2): 386~393
- 12 Imbrock J, Kip D, Kratzig E. Nonvolatile holographic storage in iron-doped lithium tantalate with continuous-wave laser light. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(18): 1302~1304
- 13 Lin S H, Hsieh M L, Hsu K Y *et al.*. Photorefractive $\text{Fe} : \text{LiNbO}_3$ crystal thin plates for optical information processing. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1999, **16**(7): 1112~1119
- 14 Heanue J F, Bashaw M C, Hesselink L. Volume holographic storage and retrieval of digital data. *Science*, 1994, **265**(5173): 749~752
- 15 Hu Juguang, Xu Xinguang, Mu Xiaodong *et al.*. Shallow-level center in photorefractive $\text{Cu} : \text{KNSBN}$ crystal. *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 2001, **21**(2): 228~231 (in Chinese)
- 16 Xu Xinguang, Mu Xiaodong, Hu Juguang *et al.*. Coupling characteristics of two-wave mixing in different cut type BaTiO_3 . *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 1999, **19**(6):771~776 (in Chinese)
- 17 Xu Xinguang, Mu Xiaodong, Shao Zongshu *et al.*. Study on self-built optical path production in Ce-doped BaTiO_3 stimulated photorefractive scattering self-pumped phase conjugator. *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 1998, **18**(7):840~844 (in Chinese)