

文章编号: 0253-2239(2006)08-1245-5

LiNbO₃:Ru 晶体的光折变特性研究*

柴志方 刘德安 职亚楠 郭袁俊 刘立人

(中国科学院上海光学精密机械研究所信息光学实验室, 上海 201800)

摘要: 采用丘克拉斯基法生长了单掺杂的 LiNbO₃:Ru 晶体, 并对其作氧化处理。实验研究了 LiNbO₃:Ru 晶体二波混频条件下光栅记录特性和波长的依赖关系; 并且研究了氧化处理对其透射谱和光栅记录特性的影响。研究表明, LiNbO₃:Ru 晶体的最佳记录波长为 458 nm; 氧化处理会增加 LiNbO₃:Ru 晶体对光的吸收, 同时提高光栅记录的灵敏度和饱和衍射效率, 表现了不同于 LiNbO₃:Fe 晶体的氧化态依赖特性。分析认为, LiNbO₃:Ru 晶体的反常氧化态依赖特性可能是由于出现了电子通道效应的暗衰减机制, 以及 Ru 存在多个价态所造成的。

关键词: 信息光学; LiNbO₃:Ru 晶体; 透射谱; 光折变特性

中图分类号: P438.1 文献标识码: A

Photorefractive Characteristics Investigation in LiNbO₃:Ru Crystals

Chai Zhifang Liu Dean Zhi Yanan Guo Yuanjun Liu Liren

(Laboratory of Information Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract: LiNbO₃:Ru crystals have been grown by Czochralski method, then oxidized in O₂ for 20 h. Dependence of recording characteristics of grating on recording wavelength, as well as effect of oxidation treatment on transmission spectra and recording characteristics, has been investigated in LiNbO₃:Ru crystal. The results show that the optimal recording wavelength is 458 nm; oxidation treatment increases the absorption of crystals, and also increases the recording sensitivity and saturated diffraction efficiency, which is different from the dependence on oxidation state in LiNbO₃:Fe crystals. The abnormal oxidation state dependent characteristics may be induced by that the dark attenuation mechanism of electron tunneling is present, and Ru is in more than two valence states.

Key words: information optics; LiNbO₃:Ru crystals; transmission spectra; photorefractive characteristics

1 引 言

全息数据存储是下一代大容量体存储系统的一个可能的选择。相比于传统的存储技术, 全息存储技术有两个基本的优点: 1) 多页信息可以同时存储在一个介质中; 2) 多字节并行再现^[1]。这就使大容量存储和高的数据交换速率成为可能。而因其可擦除性、易生长大尺寸晶体及良好的光学质量, LiNbO₃ 晶体吸引了很多研究者的注意^[2]。

在 LiNbO₃ 晶体中, 晶体的光折变能力依赖于晶体内的缺陷中心。而掺入各种过渡金属则有助于人工控制晶体内的光折变缺陷中心。例如 LiNbO₃

:Fe^[3] 和 LiNbO₃:Cu^[4] 晶体等, 其中 LiNbO₃:Fe 晶体是目前研究最为广泛, 被证明是最为有效的掺杂介质, 可以极大地提高光折变记录灵敏度和饱和衍射效率^[1]。

为了解决全息记录在读出过程中的挥发性, 1998 年 Buse 等^[5] 提出了双中心的记录方案, 在双掺杂 LiNbO₃:Fe:Mn 中实现了非挥发全息存储, 其缺点是记录灵敏度低(0.0033 cm/J, 而 LiNbO₃:Fe 晶体以红光为记录光时灵敏度在 0.01~0.1 cm/J^[6])。此后人们又提出了多种双掺杂方案实现了非挥发的全息存储^[7]。而最近 Fujimura 等^[8] 则报告了在 LiNbO₃:

* 科技部重大基础研究前期研究专项(2002CCA03500)及国家自然科学基金(60177016)资助课题。

作者简介: 柴志方(1977~), 男, 河北省邢台县人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事光折变光学方面的研究。E-mail: hbuchai@yahoo.com.cn

收稿日期: 2005-10-28; 收到修改稿日期: 2005-12-12

Fe:Ru 晶体中实现了非挥发全息记录,他们采用异常偏振的红光作为记录光,其记录灵敏度可以达到 $0.12 \text{ cm}^2/\text{J}$,动态范围可以达到 0.8。但是他们的工作缺乏对 Ru 的系统研究,因而人们并不清楚是否可以对 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Ru}$ 晶体的记录特性进一步优化。如果考虑从记录方案上对 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Ru}$ 晶体的记录性能进行优化,或考虑调整 Ru 掺杂浓度以优化其记录性能,以及探索 Ru 与其它的杂质中心如 Ce、Cu 等组合成双掺杂晶体实现非挥发全息记录的可能性,则需要了解 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 晶体光折变特性。本文采用丘克拉斯基(Czochralski)法生长了高掺杂 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 晶体,并作了不同的氧化处理,对其光折变特性进行了初步的实验研究。以 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 晶体的实验结果为基础,采用与文献[8]中不同的敏化光方案,在 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Ru}$ 晶体中以 633 nm 红光为记录光,514nm 绿光为敏化光实现了非挥发的全息存贮。

2 晶体的制备及透射谱的测试

实验所用的 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 晶体是采用丘克拉斯基法在大气环境下生长的,掺入的杂质组分为质量分数为 0.25% 的 RuO_2 ($5.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$)。本文研究所用的晶体为两块,均为从同一块 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 单晶中 y 切而成,只是它们的氧化态有所不同。其中一块为生长态,未作热处理(称为 LN1),另一块晶体在氧气中作退火处理,温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$,时间 20 h,为氧化晶体(称为 LN2)。每一种晶体均切割抛光成大小为 $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,光轴平行于长棱边。

两块晶体在紫外(UV)曝光前的透射谱如图 1 所示,光谱测量范围为 $300 \sim 700 \text{ nm}$ 。与未掺杂的 LiNbO_3 晶体相比较,掺入 Ru 后晶体在 400 nm 和 530 nm 附近出现了两个吸收峰,这两个吸收峰是由 Ru 离子的吸收造成的^[8]。同时发现,在较大的波长范围内($300 \sim 580 \text{ nm}$),氧化的 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 晶体的透射率小于生长态的 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 晶体,即氧化处理加深了晶体对光的吸收。这不同于以前报道的 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体^[9](如图 1 所示), $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体在 488 nm 有一个吸收峰,它对应的是 Fe^{2+} 离子,随着晶体被氧化,晶体内 Fe^{2+} 离子浓度降低,因而该吸收峰的强度也会降低,由于 Fe^{2+} 离子可以充当施主能级向导带激发电子,因而该吸收峰适合用于光折变过程;这种情形与 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}$ ^[10] 在 577 nm 的

吸收相似,当 $\text{LiNbO}_3:\text{Mn}$ 晶体被氧化时,晶体内的 Mn^{3+} 或 Mn^{4+} 离子浓度增加,从而增加了对 577 nm 的吸收,这个吸收峰是无助于光折变过程的。

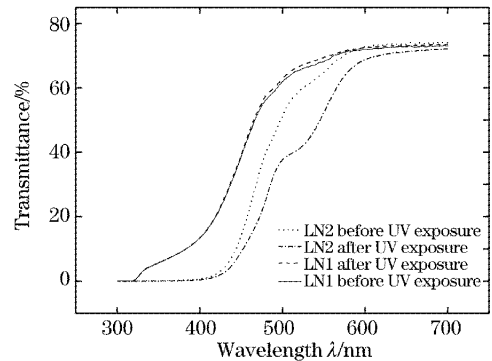


图 1 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 晶体的透射谱

Fig. 1 Transmission spectra of $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ crystals

一般情况下,Ru 离子在晶体中能够以 3^+ , 4^+ 和 5^+ 三种价态存在^[11~13],在高度还原的晶体中,还有可能有 Ru^{2+} 离子存在。当晶体被进行氧化和还原处理时,几种价态离子的浓度将会随着氧化和还原的程度而发生变化。氧化的过程会减小 Ru^{3+} 离子的浓度,从而增加 Ru^{5+} 或 Ru^{4+} 离子的浓度。实验中发现经过氧化后表征 Ru 离子的两个吸收带明显变强,这说明这两个吸收峰可能对应着 Ru^{5+} 或 Ru^{4+} 离子。

为了进一步研究 $\text{LiNbO}_3:\text{Ru}$ 晶体在不同条件下的吸收特性,实验对 LN1 和 LN2 晶体进行了紫外曝光处理,并且测量了两种晶体在紫外曝光后的透射谱曲线,分别在图 1 中给出。紫外曝光采用滤波的球形超高压汞灯作为紫外光源(波长 365 nm,光强 $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$),曝光时间为 1 h。由图 1 所示,经过紫外曝光后 LN1 晶体的在 530 nm 波段透射率略有升高,表现为漂白效应;但是 LN2 晶体在该波段的吸收明显增加了,表现出了光色效应。

3 实验方法及结果

3.1 实验方法

全息记录采用传统的光折变二波混频方法,实验装置如图 2 所示。氩离子激光器 1 发出的光作为可调波长、可调光强的敏化光光源。氩离子激光器 2(2065-7S, Spectra Physics Lasers Inc.)发出的光由光束分束器分为强度相等的两束,分别经平面镜反射后对称地入射到晶体上,入射角为 35° ,使得记录光栅的波矢平行于晶体的光轴。敏化光均匀照射样品中记录全息的部位,其传播方向平行于样品表

面的法线。

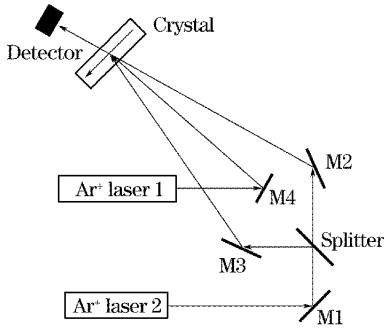


图 2 实验装置

Fig. 2 Experimental setup

衍射效率定义为衍射光的光强与入射参考光的比值。灵敏度^[14]定义为

$$S = [(\Delta\eta)^{1/2}/\Delta t]/(I_r d),$$

其中 $\Delta\eta$ 为所记录的全息在 Δt (30 s) 所达到的衍射效率, d 为晶体的厚度, I_r 为总的记录光强。使用下式来计算饱和折射率变化^[15]:

$$\eta = \exp(-\alpha d) \sin\left(\frac{\pi}{\lambda \cos \theta} \Delta n_{\max} d\right), \quad (1)$$

其中 α 为相对于一定记录波长晶体的吸收系数, λ 为记录波长, θ 为记录光的夹角。

3.2 记录特性和波长的关系

晶体的最佳记录波长往往对应着晶体吸收带的中心波长, 这个吸收带则可以激发施主能级的电子。例如, LiNbO₃:Fe 晶体的最佳记录波长为 488 nm^[10]。LiNbO₃:Ru 晶体没有明显的光折变吸收峰, 因而需要从实验上选择最佳的记录波长。

实验室可用的激光波长为 633 nm、514 nm、488 nm 和 458 nm。以生长态晶体 LN1 为研究对象, 研究了 LiNbO₃:Ru 晶体记录灵敏度以及饱和衍射效率和记录波长的关系, 结果如表 1 所示, 每一次测试时的记录光强都是相等的。从表 1 可以看到, LiNbO₃:Ru 晶体的饱和衍射效率和记录灵敏度随记录波长的变短而变高。在使用 633 nm 的红光记录 30 min 后仅观察到极微弱的光栅写入。458 nm 是四个记录波长中记录效果最好的, 其饱和衍射效率达到了 11.45%, 灵敏度则达到了 0.041 cm/J。

表 1 生长态晶体记录波长的优化

Table 1 Optimization of recording wavelength for as-grown crystal

| Wavelength /nm | 458 | 488 | 514 | 633 |
|-------------------------------------|-------|--------|----------|-----|
| Saturated diffraction efficiency /% | 11.45 | 4.14 | 0.04 | 0 |
| Sensitivity /(cm/J) | 0.041 | 0.0158 | 0.000926 | 0 |

3.3 氧化态对记录性能的影响

实验中发现, 氧化晶体的饱和衍射效率和灵敏度均要优于生长态晶体。图 3 给出了记录波长为 458 nm 时氧化晶体 LN2 和生长态晶体 LN1 在记录阶段时衍射效率随时间的演化关系。其中氧化晶体 LN2 的饱和衍射效率达到了 18%, 记录灵敏度则达到了 0.061 cm/J, 可见这两项记录参量远好于生长态晶体 LN1 所得到的记录参量(表 1)。计算饱和折射率调制的值则分别为: 氧化态晶体为 8.8×10^{-5} , 生长态晶体的为 3.87×10^{-5} , 氧化态晶体是生长态晶体的两倍多。可见, LiNbO₃:Ru 晶体, 通过对晶体进行氧化, 可以同时得到高的衍射效率和灵敏度。LiNbO₃:Ru 晶体的这种氧化态依赖关系不同于 LiNbO₃:Fe 晶体, 但是与高掺杂的 LiNbO₃:Mn 晶体相同。LiNbO₃:Fe 晶体在获得高的饱和衍射效率的时候(需要对晶体进行氧化处理), 往往会损失记录灵敏度; 在高掺杂 LiNbO₃:Mn 晶体中, 氧化晶体可以同时得到高的衍射效率和记录灵敏度^[10]。

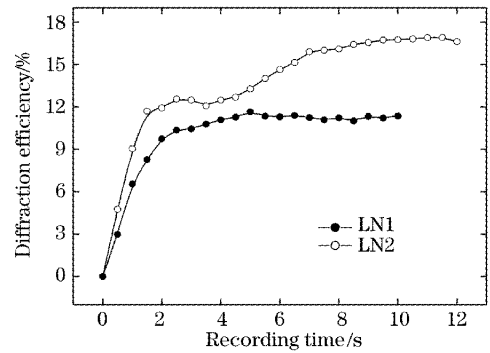


图 3 记录波长为 458 nm 时 LN1 晶体 LN2 晶体在记录阶段衍射效率随时间的演化曲线

Fig. 3 Evolution of diffraction efficiency with time for LN1 and LN2 crystals in recording phase when recording wavelength is 458 nm

4 讨 论

透射谱测试及记录性能的测试表明, 在高掺杂的 LiNbO₃:Ru 晶体中, 电荷输运模型可能并不满足单中心模型。

按照单中心模型的预测, 在透射式记录结构下, 以下的两个关系可以得到^[10]

$$M \propto E_{sc} \approx E_{ph} \equiv \frac{pr_A N_A}{qu_s} \propto N_A, \quad (2)$$

$$S \propto \frac{M}{\tau_e} \propto \frac{E_{ph}}{\tau_e} = \frac{p(N_D - N_A)}{\epsilon} \propto N_D - N_A, \quad (3)$$

其中 N_D 为总的掺杂浓度, N_A 为受主的浓度。根据这个结论, 氧化将会增加受主的浓度, 从而增加实验所测到的饱和衍射效率(或动态范围 M), 但是该过程将会降低记录灵敏度 S 。LiNbO₃:Fe 晶体记录特性与氧化态的依赖关系完全符合这个结论。对于 LiNbO₃:Mn 晶体^[10], Yang Yunping 等发现在掺杂浓度较低的情况下, 其氧化态的依赖特性符合以上的规律。但是高掺杂的 LiNbO₃:Mn 晶体, 却表现了反常的氧化态依赖特性。Yang Yunping 等分析认为可能是两个原因造成的, 其一是高掺杂导致了 LiNbO₃:Mn 中出现了电子通道效应的暗衰减机制, 其二是高掺杂导致了 Mn 在晶体中以多于两个的价态存在。结合在第二节的透射谱测试结果, 推测 LiNbO₃:Ru 晶体的这种异常的光折变特性的成因可能与高掺杂的 LiNbO₃:Mn 相同, 即是由于高掺杂情况下多价态存在所导致的, 以及电子通道效应的暗衰减机制出现所造成的。

在双掺杂的 LiNbO₃:Fe:Ru 晶体中, Ru 对红光不敏感, 是深中心。Ru 可以被 514 nm 波长或更短的波长激发, 因而实验上可以用 514 nm 或更短的波长作为敏化光, 实现非挥发的全息记录, 双掺杂的 LiNbO₃:Fe:Ru 晶体对于 514 nm 的绿光透过性最好(吸收系数为 1.54 mm⁻¹, 458 nm 时的吸收系数为 4.8 mm⁻¹), 使用 514 nm 的绿光将有助于提高光栅的均匀性^[16,17]; 如果使用 514 nm 的绿光作为记录光, 可以提高记录灵敏度, 但会损失一部分的非挥发性^[6]。

实验上使用 514 nm 的绿光作为敏化光在 LiNbO₃:Fe:Ru 晶体中实现了非挥发的全息存贮, 实验光路如图 2 所示。LiNbO₃:Fe:Ru 的掺杂浓度

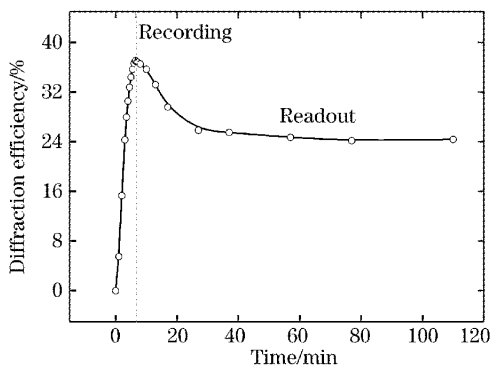


图 4 514 nm 的绿光为敏化光时 LiNbO₃:Fe:Ru 双中心记录
Fig. 4 Two-center recording scheme in LiNbO₃:Fe:Ru
crystalline with light of wavelength 514 nm as
sensitizing for as-grown crystal

为质量百分数为 0.15% 的 Fe₂O₃, 以及 0.18% 的 RuO₂, 晶体厚度为 2 mm。记录过程中记录光为 633 nm 正常偏振的红光(光强为 600 mW/cm²), 514 nm 的绿光的光强为 200 mW/cm², 记录结果如图 4 所示。以 514 nm 为敏化光在 LiNbO₃:Fe:Ru 晶体中实现了非挥发的全息存贮, 其饱和衍射效率达到了 37.06%, 固定效率达到了 24.39%, 记录灵敏度为 0.02 cm/J。

5 结 论

实验研究了 LiNbO₃:Ru 晶体的光折变特性, 发现经过氧化后 LiNbO₃:Ru 晶体对光的吸收增强; 而同时记录灵敏度和饱和衍射效率也会提高。考虑到 514 nm 可以激发 Ru, 以 514 nm 的绿光为敏化光, 633 nm 的红光记录光, 在以 Ru 为深中心的双掺杂的 LiNbO₃:Fe:Ru 晶体中实现了非挥发的全息存贮。

参 考 文 献

- 1 Yue Xuefeng, A. Adibi, T. Hudson *et al.*. Role of cerium in lithium niobate for holographic recording[J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(9): 4051~4055
- 2 Marc Luennemann, Ulrich Hartwig, Karsten Buse. Improvement of sensitivity and refractive-index changes in photorefractive iron-doped lithium niobate crystals by application of extremely large external electric fields[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2003, **20**(8): 1643~1648
- 3 K. Peithmann, A. Wiebrock, K. Buse. Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared[J]. *Appl. Phys. B*, 1999, **68**: 777~784
- 4 K. Buse, F. Jermann, E. Krötzig. Infrared holographic recording in LiNbO₃:Fe and LiNbO₃:Cu[J]. *Opt. Mater.*, 1995, **4**: 237~240
- 5 K. Buse, A. Adibi, D. Psaltis. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals[J]. *Nature*, 1998, **393**(6686): 665~668
- 6 Ali Adibi, Karsten Buse, Demetri Psaltis. Sensitivity improvement in two-center holographic recording [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(8): 539~541
- 7 De'an Liu, Liren Liu, Liyong Ren *et al.*. Material optimization for low scattering noise during nonvolatile holographic recording in doubly doped LiNbO₃ crystals[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(11): 630~633
- 8 R. Fujimura, T. Shimura, K. Kuroda. Recording properties of the nonvolatile hologram in Ru and Fe doped LiNbO₃ crystal[C]. *Trends in Optics and Photonics Series: Photorefractive Effects, Materials, and Devices*, 2005, **99**: 582~586
- 9 H. Kurz, E. Krötzig, W. Keune *et al.*. Photorefractive centers in LiNbO₃ studied by optical-, Mössbauer- EPR-methods[J]. *Appl. Phys.*, 1977, **12**: 355~368
- 10 Yunping Yang, D. Psaltis. Photorefractive properties of lithium niobate crystals doped with manganese[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2003, **20**(7): 1491~1502
- 11 Francois Ramaz, Ludmila Rakitina, Marin Gospodinov *et al.*. Photorefractive and photochromic properties of ruthenium-doped

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [J]. *Opt. Mater.*, 2005, **27**: 1547~1559

12 V. Marinova, Mei-Li Hsieh, Shuan Huei Lin *et al.*. Effect of ruthenium doping on the optical and photorefractive properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals[J]. *Opt. Commun.*, 2002, **203**(3~6): 377~384

13 R. Fujimura, E. Kubota, O. Matoba *et al.*. Photorefractive and photochromic properties of Ru doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [J]. *Opt. Commun.*, 2002, **213**(4~6): 373~378

14 Dai Cuixia, Liu Liren, Liu Dean *et al.*. Improvement of sensitivity and refractive-index changes in holographic recording in doubly doped LiNbO_3 with UV light[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(12): 1600~1605 (in Chinese)
戴翠霞, 刘立人, 刘德安 等. 采用紫外光提高双掺杂铌酸锂晶体中全息记录的灵敏度和光栅强度[J]. *光学学报*, 2005, **25**(12):

1600~1605

15 Herwic Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings[J]. *The Bell System Technical J.*, 1969, **48**(9): 2909~2947

16 Dai Cuixia, Liu Liren, Liu Dean *et al.*. Optimization for uniformity of nonvolatile volume grating in doubly doped LiNbO_3 crystals[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(12): 1655~1658 (in Chinese)
戴翠霞, 刘立人, 刘德安 等. 双掺杂 LiNbO_3 晶体中光栅均匀性的优化研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(12): 1655~1658

17 Ali Adibi, Karsten Buse, Demetri Psaltis. Two-center holographic recording[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2001, **18**(5): 584~601

• 广告 •

最佳全球供应商



LBO 专利号: 4,826,283 美国专利号
88 1 02084.2 中国专利号
2023845 日本专利号



我公司提供以下类型晶体:

- 非线性光学晶体
- 激光晶体
- 声光及电光晶体
- 双折射晶体
- 光折变晶体
- 晶体组件
- X-射线晶体
- 光学件



BBO



RIBO



KTP



Nd:YVO₄



复合晶体



耦合晶体



蓝光组件



光胶晶体

福建福晶科技有限公司

地址:福建省福州市杨桥西路155号
TEL:86-591-83710533
<http://www.castech.com>

邮编:350002
FAX:86-591-83711593
E-mail: sales@castech.com