

# LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体吸收特性及非挥发全息存储研究\*

郭袁俊 刘立人 刘德安 邓绍更 职亚楠

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 研究了 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体的吸收特性, 发现 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu(含 0.14 wt. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.011 wt. % CuO) 晶体存在两个明显的吸收峰, 中心波长分别位于 480 nm 和 660 nm; 随着 Cr 的含量逐渐减小, Cu 的含量逐渐增大, 短波段不存在明显吸收峰, 掺 Cr 的含量越大, 中心波长在 660 nm 处的吸收越大; 633 nm 红光虽然位于中心波长为 660 nm 的吸收峰内, 但它无助于光折变过程。分别采用 390 nm 紫外光和 488 nm 蓝光作为敏化光, 514 nm 绿光作为记录光的记录方案, 实现了非挥发全息记录, 掺入适量的 Cr(比如  $N_{Cr} = 2.795 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $N_{Cr}/N_{Cu} = 1$ ) 有助于全息记录性能的提高。

**关键词** 全息光学; LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体; 吸收特性; 非挥发全息记录

中图分类号 O438.1 文献标识码 A

## 0 引言

LiNbO<sub>3</sub> 晶体由于具有较大的电光效应及其它许多特别优良的特性, 例如易于生长、尺寸大、物理化学性能稳定、易于掺杂改性等, 在光折变效应的研究占有重要地位<sup>[1~3]</sup>。LiNbO<sub>3</sub> 晶体中的掺杂光折变中心通常选用过渡金属离子 Fe、Cu、Mn、Cr、Co、Ni 及稀土离子 Ce、Eu、Pr、Tb 等, 在晶体带隙中形成缺陷能级, 导致铌酸锂晶体光折变性能的增强。Buse 等人于 1998 年提出的用双掺杂 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Mn 晶体实现非挥发性全息存储的方案, 是解决光折变晶体全息数据存储破坏性读取的一种有效技术途径<sup>[4]</sup>。该方案的突破在于当用两束相干的红光在晶体中记录全息的同时加上紫外光进行不断地敏化, 其根本目的是在晶体的深能级建立一个对红光不敏感的折射率相位光栅来实现非挥发性全息读出。该方案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。采用这种方法, 人们又使用双掺杂的 LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Cu<sup>[5,6]</sup>、LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Mn<sup>[7]</sup> 和 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Cu<sup>[8]</sup> 等晶体实现了非挥发性全息存储, 这种有效技术途径将导致更加实用化的全息存储系统的实现。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。

目前的 LiNbO<sub>3</sub> 双掺杂非挥发全息存储研究多

围绕上述几种晶体, 对于其它的双掺杂晶体则研究的相对较少。研究更多种类双掺杂晶体一方面有助于对双掺杂光折变效应的物理机制有更深刻的理解, 另一方面不同的掺杂晶体具有不同的全息记录性能方便在不同的应用选择相应的掺杂晶体。因此, 生长了不同组分含量的 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体, 详细研究了晶体的吸收特性, 同时实现了非挥发全息存储, 并与其它 LiNbO<sub>3</sub> 双掺杂晶体全息记录性能进行了对比, LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体可以作为一种新的非挥发全息存储材料。

## 1 晶体的准备及吸收特性测试

实验所用的 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体是采用恰克拉斯基(Czochralski)法在大气环境下生长的, 掺入的杂质成分和退火条件如表 1, 包括 LN<sub>1</sub>: 含 0.14% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(质量百分数, 后面其它含量也如此) 和 0.011% CuO(即  $N_{Cr} = 5.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $N_{Cu} = 3.9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ), LN<sub>2</sub>: 含 0.075% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.079% CuO(即  $N_{Cr} = 2.795 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $N_{Cu} = 2.795 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ) 以及 LN<sub>3</sub>: 含 0.01% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.147% CuO(即  $N_{Cr} = 3.9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ,  $N_{Cu} = 5.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ )。在 LiNbO<sub>3</sub> :

表 1 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体的组成

Notation	Dopant composition ratio	Annealing conditions
LN <sub>1</sub>	0.14% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $N_{Cr} = 5.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$	0.011% CuO $N_{Cu} = 3.9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ oxidized
LN <sub>2</sub>	0.075% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $N_{Cr} = 2.795 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$	0.079% CuO $N_{Cu} = 2.795 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ oxidized
LN <sub>3</sub>	0.01% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $N_{Cr} = 3.9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$	0.147% CuO $N_{Cu} = 5.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ oxidized

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

Tel: 021-69918763 Email: guoyuanjun@mail.siom.ac.cn  
收稿日期: 2005-09-08

Cr : Cu 晶体中, Cr 作为浅陷阱能级中心, 其化合价态为 Cr<sup>2+ / 3+</sup>, Cu 作为深陷阱能级中心, 其化合价态分别为 Cu<sup>+ / 2+</sup><sup>[9]</sup>. 所有的晶体都在氧气中作退火处理, 温度为 900 °C, 时间 24 h. 每一种晶体切割抛光成大小为 12 × 10 × 2 mm<sup>3</sup>, 光轴平行于长的棱边.

这三种晶体的透射谱如图 1, 光谱测量范围从 300 nm 到 1000 nm. 由图 1 可知, 含 0.14% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体 LN<sub>1</sub>, 在 480 nm 以及 660 nm 附近存在着两个明显的吸收峰, 其透过率低于 10%; 对于 LN<sub>2</sub> 和 LN<sub>3</sub>, 随着 Cr 的含量逐渐减小, Cu 的含量逐渐增大, Cu 离子的作用逐渐显露, 短波段不存在像 LN<sub>1</sub> 那样明显的一个吸收峰, 在 480 nm ~ 780 nm 波段, 其整体的透过率大大提高, 且 LN<sub>3</sub> 的透过率大于 LN<sub>2</sub>. 值得指出的是, 尽管掺杂组分含量不同, 但这三种晶体都在 660 nm 处有一个明显的吸收峰, 且透过率与 Cr 的含量有关, 掺 Cr 的含量越大, 在 660 nm 处的吸收越大, 其透过率越小. 事实上, 含有不同组分 Cr 的 LiNbO<sub>3</sub> : Cr 晶体存在一个中心波长位于 660 nm 的吸收峰<sup>[10,11]</sup>. 因此, 对于 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体, 中心波长位于 660 nm 的吸收峰与 Cr 有关.

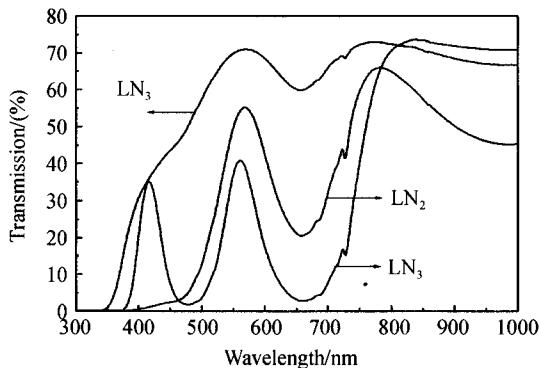


图 1 不同组分的 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体的透射谱

Fig. 1 Spectral transmission of LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu crystals with different composition

对于 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体, 在 390 nm 紫外光照射下 633 nm 红光的透射光强随时间的变化如图 2. 390 nm 紫外光由 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产生, 光强 20 mW/cm<sup>2</sup>, 633 nm 红光由 He-Ne 激光器产生, 每束光的强度 32 mW/cm<sup>2</sup>. 由图 2 可知, 对于 LN<sub>1</sub>, LN<sub>2</sub> 和 LN<sub>3</sub>, 633 nm 红光的透射光强没有发生改变, 即 390 nm 紫外光照射并不能改变 633 nm 红光的吸收.

LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体在 633 nm 处的吸收是一个新的现象, 它不像其它晶体如 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Mn 中, 633 nm 处的吸收是由于电子由浅陷阱中心 Fe<sup>2+</sup> 跃迁至导带, 从而在双光全息记录中 633 nm

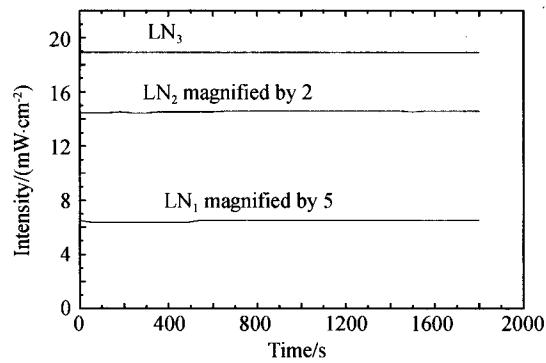


图 2 紫外光照射下, 入射红光的透射光强随时间的变化

Fig. 2 Variation of transmission intensity of incidence light during illumination with UV light

红光参与了光折变过程, 对于 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体, 633 nm 处的吸收不是由于电子由浅陷阱中心 Cr<sup>2+</sup> 的电子跃迁至导带. 因为对于一定组分的 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体, 晶体还原度越大, 中心波长在 660 nm 吸收带的透过率应该越小. 图 3 给出了尺寸大小为 12 × 10 × 2 mm<sup>3</sup>, 含 0.075% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.079% CuO 还原晶体 LN<sub>4</sub> (在氩气中作还原退火处理, 温度为 900 °C, 时间 6 h) 和未做任何热处理的晶体 LN<sub>5</sub> 的透射光谱. 可以看出这两块晶体都有一个明显的吸收带, 并且吸收带中心波长的位置都在 660 nm. 但是在这个吸收带内, 还原晶体 LN<sub>4</sub> 的透过率比未做热处理的晶体 LN<sub>5</sub> 大. 这表明这个吸收带不是光折变相关的, 即是说双光全息记录中 633 nm 处的吸收没有参与光折变过程. 一般认为 Cr 离子在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中以 Cr<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 存在, 甚至是 Cr<sup>4+</sup><sup>[9,10]</sup>, 既然还原度越大, LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体在 633 nm 处的透过率越大, 所以 633 nm 处的吸收可能与 Cr<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>4+</sup> 有关, 类似的现象在 LiNbO<sub>3</sub> : Mn 晶体中也观察到<sup>[12]</sup>. 作为验证, 仅用两束相干 633 nm 红光进行了二波耦合实验, 结果表明对于 LN<sub>1</sub>, LN<sub>2</sub> 和 LN<sub>3</sub> 二束光之间没有任何耦合, 即晶

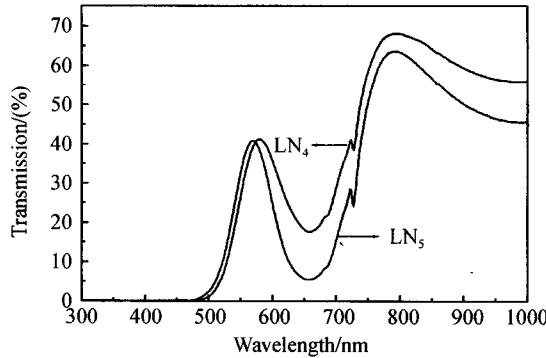


图 3 含 0.075% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.079% CuO 的还原晶体 LN<sub>4</sub> 与未热处理晶体 LN<sub>5</sub> 的透射谱

Fig. 3 Spectral transmission of reduction crystal LN<sub>4</sub> and as-grown crystal LN<sub>5</sub> both doped with 0.075% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.079% CuO

体中没有记录下任何全息.

## 2 非挥发全息存储实验

全息记录采用传统的光折变二波混频方法,如图4. 记录阶段,用干涉调制的长波长记录光和均匀的短波长敏化光同时照射晶体,长波长记录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 $15^\circ$ ,使得记录光栅的波矢平行于晶体的光轴,短波长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的表面法线,在深、浅陷阱中心记录全息光栅. 记录过程中,用每隔1 min 遮挡其中一束记录光的方法测量光栅的衍射效率. 衍射效率 $\eta$  定义为衍射一级的光强 $I_1$ 与入射光强 $I_\lambda$ 的比值,即 $\eta = I_1/I_\lambda$ . 待记录稳定后开始固定,撤去短波长敏化光并挡住其中一束记录光,用另一束记录光进行读出固定.

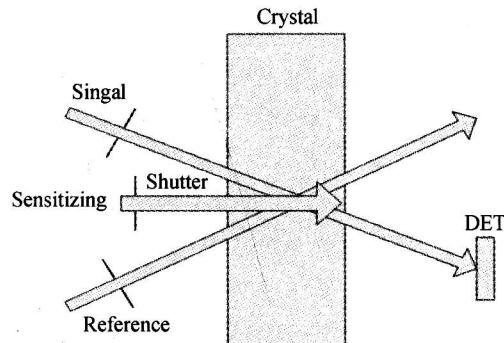


图4  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr} : \text{Cu}$  晶体全息记录装置图

Fig. 4 Experimental arrangements for recording holographic gratings in  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr} : \text{Cu}$  crystals

双光记录方案中,长波长的记录光应该选择只能激发浅陷阱中心中的电子至导带的光,短波长的敏化光应该选择能同时激发深浅陷阱中心中的电子至导带的光. 由于633 nm 红光不参与光折变过程,选择514 nm 绿光作为记录光、390 nm 紫外光作为敏化光进行了全息存储实验. 390 nm紫外光由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产生,光强 $20 \text{ mW/cm}^2$ ,绿光由氩离子激光器产生,每束光的强度为 $240 \text{ mW/cm}^2$ .  $\text{LN}_1$ 、 $\text{LN}_2$  和  $\text{LN}_3$  在全息记录和读出固定过程中,光栅的衍射效率 $\eta$  随时间的变化曲线如图5,把三种晶体的非挥发(固定后的)衍射效率 $\eta$ 、饱和衍射效率 $\eta_s$ 、动态范围 $\Delta n_s$  和全息记录灵敏度( $S$ )的实验结果总结在表2 中,其中动态范围 $\Delta n_s$  是根据Kogelnik公式<sup>[13]</sup>计算出来的. 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 $\text{cm}/\text{J}$ . 从图5可知,对于  $\text{LN}_1$  晶体,其饱和衍射效率 $\eta_s = 3.44\%$ ,固定衍射效率 $\eta = 0.39\%$ ,记录灵敏度 $S = 2.74 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{J}$ ;对于  $\text{LN}_2$  晶体,

其饱和衍射效率 $\eta_s = 5.98\%$ ,固定衍射效率 $\eta = 3.45\%$ ,记录灵敏度 $S = 2.38 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{J}$ ;对于  $\text{LN}_3$  晶体,其饱和衍射效率 $\eta_s = 3.31\%$ ,固定衍射效率 $\eta = 1.85\%$ ,记录灵敏度 $S = 2.20 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{J}$ ,三种晶体均能实现非挥发全息存储.

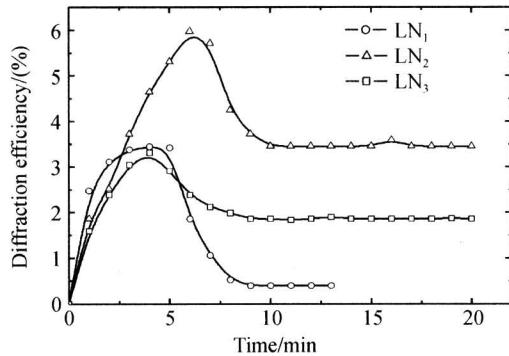


图5 不同组分的  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr} : \text{Cu}$  晶体 514 nm 绿光记录、390 nm 紫外光敏化的记录和固定的曲线

Fig. 5 Recording and readout curves with 514 nm green light recording and 390 nm UV light sensitizing for  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr} : \text{Cu}$  crystals with different composition

对于  $\text{LiNbO}_3$  双掺杂晶体,一般而言,浅陷阱能级的掺杂浓度应大于深陷阱能级的掺杂浓度(例如  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe} : \text{Mn}$  晶体,作为浅陷阱能级 Fe 的掺杂浓度应为深陷阱能级 Mn 的掺杂浓度的十倍比较合适)<sup>[14]</sup>,这样有利于记录阶段浅陷阱能级捕获更多的载流子电子,记录光记录下较强的光栅,从而转移至深陷阱能级中的光栅也较强. 与此同时,晶体对记录光也要有恰当的透射率. 一般认为,50%的透射率是比较合适的. 一方面,晶体吸收了相当的能量记录光栅,另一方面,也能透过足够光强的光从而获得高的衍射效率<sup>[11]</sup>. 对于  $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr} : \text{Cu}$  晶体,由透射光谱图1可知,在514 nm 绿光位置,含 Cr 较多的  $\text{LN}_1$  的透过率非常低,含 Cr 适中的  $\text{LN}_2$  的透过率较大,含 Cr 较少的  $\text{LN}_3$  的透过率最大. 这样对于  $\text{LN}_1$ ,它的透射光强非常低,因而读出光栅时衍射光强也就非常低,从而衍射效率就非常的低;对于  $\text{LN}_3$ ,虽然在此波长位置的透过率很大,但是浅陷阱能级 Cr 的掺杂浓度太低,仅为深陷阱能级 Cu 的掺杂浓度的十三分之一,这样也不能记录下一定强度的光栅;对于  $\text{LN}_2$ ,一方面在此波长位置有相当强度的透过率,另一方面浅陷阱能级 Cr 的掺杂浓度也比较适中( $N_{\text{Cr}} = 2.795 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cu}} = 1$ ),因而就有较好的全息记录响应.

接着,进行了390 nm紫外光作为敏化光、488 nm 蓝光作为记录光的全息存储实验. 蓝光由氩离子激光器产生,每束光的强度为 $250 \text{ mW/cm}^2$ .  $\text{LN}_1$ 、 $\text{LN}_2$  和  $\text{LN}_3$  在全息记录和读出固定过程中,光栅的衍射效率( $\eta$ )随时间的变化曲线如图6. 由图6可知,采

用这种记录方案, LN<sub>1</sub>、LN<sub>2</sub> 和 LN<sub>3</sub> 均不能实现非挥发全息记录。这表明, 作为记录光的 488 nm 蓝光不仅能激发浅陷阱能级 Cr 中的电子, 而且也能有效地激发深陷阱能级 Cu 中的电子, 因而当用一束蓝光读出固定光栅阶段, 它会把深陷阱中心 Cu 中的光栅抹去, 最终实现不了非挥发全息记录。

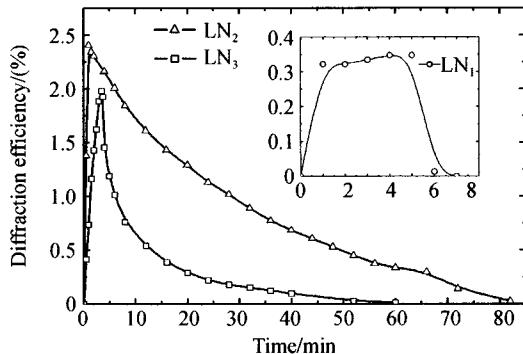


图 6 不同组分的 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体 488 nm 蓝光记录、390 nm 紫外光敏化的记录和固定的曲线

Fig. 6 Recording and readout curves with 488 nm blue light recording and 390 nm UV light sensitizing for LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu crystals with different composition

既然 488 nm 蓝光能激发深陷阱中心 Cu 中的电子, 我们选择 488 nm 蓝光作为敏化光、514 nm 绿光作为记录光进行了全息存储实验。敏化蓝光由一台氩离子激光器产生, 光强为 50 mW/cm<sup>2</sup>, 记录绿

光由另一台氩离子激光器产生, 每束光的强度为 270 mW/cm<sup>2</sup>. LN<sub>1</sub>、LN<sub>2</sub> 和 LN<sub>3</sub> 在全息记录和读出固定过程中, 光栅的衍射效率( $\eta$ )随时间的变化曲线如图 7. 其全息记录特征参量也总结在表 2 中。从图 7 和表 2 可知, 三种晶体均能实现非挥发全息存储, 相对于 390 nm 紫外光作为敏化光、514 nm 绿光作为记录光的全息记录方案, 在本记录方案中 LN<sub>1</sub>、LN<sub>2</sub> 和 LN<sub>3</sub> 的全息记录特征参量都相应的降低。这是由于作为敏化光的 390 nm 紫外光换成了 488 nm 的蓝光, 因而敏化光激发深陷阱能级 Cu 中

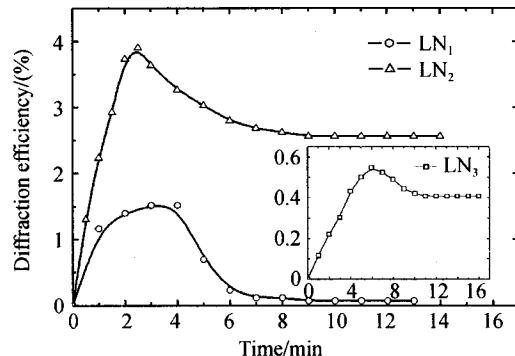


图 7 不同组分的 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体 514 nm 绿光记录、488 nm 蓝光敏化的记录和固定的曲线

Fig. 7 Recording and readout curves with 514 nm green light recording and 488 nm blue light sensitizing for LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu crystals with different composition

表 2 不同掺杂组分 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体全息存储的特征量

Crystals	Non-volatile diffraction efficiency $\eta$	Saturation diffraction efficiency $\eta_s$	Dynamic range $\Delta n_s$	Sensitivity/ $(\times 10^{-2} \text{ cm/J})$	Remark
LN <sub>1</sub>	0.39%	3.44%	$1.51 \times 10^{-5}$	2.74	UV(390 nm) +
LN <sub>2</sub>	3.45%	5.98%	$2.01 \times 10^{-5}$	2.38	green(514 nm)
LN <sub>3</sub>	1.85%	3.31%	$1.49 \times 10^{-5}$	2.20	
LN1	0.06%	1.52%	$1.01 \times 10^{-5}$	1.67	blue(488 nm) +
LN <sub>2</sub>	2.56%	3.90%	$1.62 \times 10^{-5}$	2.30	green(514 nm)
LN <sub>3</sub>	0.41%	0.55%	$0.60 \times 10^{-5}$	0.53	

的能力减弱, 则经过导带落入浅陷阱能级 Cr 中的电子密度相应减小, 从而记录阶段 514 nm 蓝光记录的光栅减弱, 其全息记录特征参量也就相应降低。

### 3 讨论

在文献[8]中, 刘德安等人系统总结了 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Mn、LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Mn、LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Cu 和 LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Cu 晶体的全息记录特征量: 对于 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Mn 晶体, 固定衍射效率  $\eta=16.5\%$ , 记录灵敏度  $S=0.33 \times 10^{-2} \text{ cm/J}$ ; 对于 LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Mn 晶体, 固定衍射效率  $\eta=0.5\%$ , 记录灵敏度  $S=0.25 \times 10^{-2} \text{ cm/J}$ ; 对于 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Cu 晶体, 固定衍射效率  $\eta=16\%$ , 记录灵敏度  $S=3.5 \times 10^{-2} \text{ cm/J}$ ; 对于 LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Cu 晶体, 固定衍射

效率  $\eta=18\%$ , 记录灵敏度  $S=0.1-0.2 \times 10^{-2} \text{ cm/J}$ 。对于本实验样品中记录性能最好的 LN<sub>2</sub> 晶体, 当采用 514 nm 绿光记录, 390 nm 紫外光敏化时, 固定衍射效率  $\eta=3.45\%$ , 记录灵敏度  $S=2.38 \times 10^{-2} \text{ cm/J}$ ; 当采用 514 nm 绿光记录, 488 nm 蓝光敏化时, 固定衍射效率  $\eta=2.56\%$ , 记录灵敏度  $S=2.30 \times 10^{-2} \text{ cm/J}$ 。因此, 对于 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体, 与上述其它四种 LiNbO<sub>3</sub> 双掺杂晶体相比较, 考虑到固定衍射效率和记录灵敏度, 其全息记录性能优于 LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Mn 晶体; 虽然其固定衍射效率低于 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Mn 和 LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Cu 晶体, 但其记录灵敏度比二者高出一个数量级; 虽然其记录灵敏度和 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Cu 晶体相当, 但是其固定衍射效率只有 LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Cu 晶体的五分之一左右。尤其要强调的是, 对于 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体, 采用的

是 514 nm 的绿光作为记录光;而对于其它四种 LiNbO<sub>3</sub> 双掺杂晶体,采用的是 633 nm 的红光作为记录光。这是由于对于 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体,虽然对于 633 nm 红光有较强的吸收,但不像其它四种 LiNbO<sub>3</sub> 双掺杂晶体,633 nm 红光能激发浅陷阱能级中心(如 Fe 和 Ce)中的电子到导带,而在 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体中,633 nm 红光的吸收是与光折变效应无关的,如文中第一部分讨论所言。当然,进一步的全息优化(如改变掺杂浓度、记录光与敏化光的光强比和氧化还原度等)可以提高 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体的全息记录性能。

对于 LN<sub>2</sub> 晶体,当采用 390 nm 紫外光作为敏化光、514 nm 绿光作为记录光时,发现了全息记录过程中衍射效率也出现震荡的现象,如图 8。记录下了两个震荡周期,震荡周期约为 11 min。该实验现象可以解释如下:由双掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体光折变的时空动态理论<sup>[15]</sup>,在双掺杂 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的全息记录过程中,在记录光和敏化光的共同作用下,经过电子的激发与复合,同时在深、浅两个陷阱中分别形成了全息光栅,总的光栅的强度  $\Delta n$  是这两个光栅的叠加。在全息记录初始阶段,随着记录的进行, $\Delta n$  逐渐增大从而输出的(即实验上探测的)衍射效率  $\eta(t, d)$ ( $d$  为输出端的位置,也是晶体的厚度)增大;在第一个衍射峰出现之后,继续记录将导致  $\Delta n$  的进一步加大,从而使得输出的衍射效率  $\eta(t, d)$  减小,而最大的衍射效率将移向晶体内部的某个  $z'$  处( $z' < d$ ),即  $\eta(t, z')$  为最大衍射效率;当  $\eta(t, d)$  降到最小之后, $\Delta n$  的继续增加又会导致  $\eta(t, d)$  的增大,从而全息记录过程中输出衍射效率将出现振荡的现象。

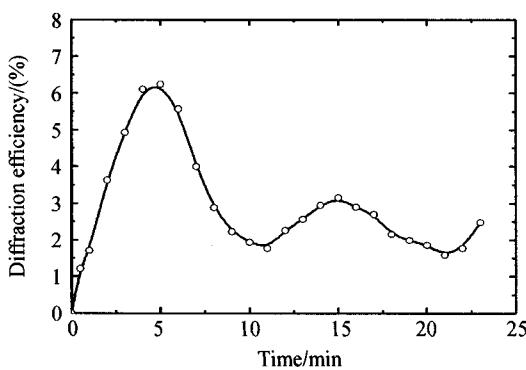


图 8 LN<sub>2</sub> 晶体 514 nm 绿光记录,390 nm 紫外光敏化的记录曲线

Fig. 8 Recording curve with 514 nm green light recording and 390 nm UV light sensitizing for LN<sub>2</sub> crystal

## 4 结论

实验详细研究了 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu 晶体的吸收特性,发现 LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu(含 0.14 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

和 0.011 % CuO) 晶体存在两个明显的吸收峰,中心波长分别位于 480 nm 和 660 nm;随着 Cr 的含量逐渐减小,Cu 的含量逐渐增大,短波段不存在明显吸收峰,掺 Cr 的含量越大,中心波长在 660 nm 处的吸收越大;633 nm 红光虽然位于中心波长为 660 nm 的吸收峰内,但它无助于光折变过程。分别采用 390 nm 紫外光和 488 nm 蓝光作为敏化光,514 nm 绿光作为记录光的记录方案,实现了非挥发全息记录,掺入适量的 Cr(比如  $N_{Cr} = 2.795 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ,  $N_{Cr}/N_{Cu} = 1$ )有助于全息记录性能的提高。另外,发现了全息记录过程中衍射效率出现震荡的现象,并进行了理论解释,进一步全息记录优化处理将另文讨论。

## 参考文献

- 郭亚军,张建,刘彩霞,等. Zn : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体全息存储性能研究. 光子学报,2004,33(5):570~572  
Guo Y J, Zhang J, Liu C X, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004,33(5):570~572
- 周玉祥,郑威,刘彩霞,等. Mg : Fe : LiNbO<sub>3</sub> 晶体的生长及光学性能研究. 光子学报,2004,33(5):577~580  
Zhou Y X, Zheng W, Liu C X, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004,33(5):577~580
- 闫爱民,刘立人,刘德安. 体全息光栅透镜的设计和应用. 光子学报,2005,34(2):280~283  
Yan A M, Liu L R, Liu D A. *Acta Photonica Sinica*, 2005,34(2):280~283
- Buse K, Adibi A, Psaltis D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature*, 1998,393:665~668
- Liu Youwen, Liu Liren, Zhou Changhe. Nonvolatile photorefractive holograms in LiNbO<sub>3</sub> : Cu : Ce crystals. *Opt Lett*, 2000,25(12):908~910
- Ren Liyong, Liu Liren, Liu Liren, et al. Optimal switching from recording to fixing for high diffraction from a LiNbO<sub>3</sub> : Ce : Cu photorefractive nonvolatile hologram. *Opt Lett*, 2004,29(2):186~188
- Yue Xuefeng, Adibi A, Hudson T, et al. Role of cerium in lithium niobate for holographic recording. *J Appl Phys*, 2000,87(9):4051~4055
- Liu De'an, Liu Liren, Zhou Changhe, et al. Nonvolatile holograms in LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Cu by use of the bleaching effect. *Appl Opt*, 2002,41(32):6809~6814
- Olaf Thiemann, Schirmer O F. Energy levels of several 3d impurities and EPR of Ti<sup>3+</sup> in LiNbO<sub>3</sub>. *SPIE*, 1988, 1018:18~22
- Ye Ming, Krätzig E, Orlowski R. Photorefractive effect in LiNbO<sub>3</sub> : Cr induced by two-step excitation. *Phys Stat Sol (A)*, 1985,92:221~229
- McMillen D K, Hudson T D, Wagner J, et al.

- Holographic recording in specially doped lithium niobate crystals, *Opt Express*, 1998, **2**(12): 491~502
- 12 Yang Yunping, Demetri Psaltis, Marc Luenemann, et al. Photorefractive properties of lithium niobate crystals doped with manganese. *J Opt Soc Am B*, 2003, **20**(7): 1491~1502
- 13 Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings. *Bell Sys Tech J*, 1969, **48**(9): 2909~2947
- 14 Ali Adibi, Karsten Buse, Demetri Psaltis. Two-center holographic recording. *J Opt Soc Am B*, 2001, **18**(5): 584~601
- 15 Ren L, Liu L, Liu D, et al. Recording and fixing dynamics of nonvolatile photorefractive holograms in LiNbO<sub>3</sub> : Fe : Mn crystals. *J Opt Soc Am B*, 2003, **20**(10): 2162~2173

## Absorption Characteristic and Nonvolatile Holographic Recording in LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu Crystals

Guo Yuanjun, Liu Liren, Liu De'an, Deng Shaogeng, Zhi Yanan

*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*

Received date: 2005-08-19

**Abstract** Absorption characteristic of lithium niobate crystals doped with chromium and copper (Cr and Cu) has been investigated. It is found that there are two apparent absorption bands for LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu crystal doped with 0.14 wt. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.011 wt. % CuO; one is around 480 nm, and the other is around 660 nm. With the decrease of doping composition of Cr and the increase of doping composition of Cu, there doesn't exist an apparent absorption band in the shorter wavelength range. The higher the doping level of Cr, the larger the absorbance around 660 nm. Though 633 nm red light locates in the absorption band around 660 nm, the absorption at 633 nm will not help the photorefractive process. For LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu crystals, by changing the recording light from 633 nm red light to 514 nm green light, sensitizing with 390 nm ultraviolet light and 488 nm blue light respectively, nonvolatile holographic recording can be realized. Doping appropriate Cr (for instance: N<sub>Cr</sub>=2.795×10<sup>25</sup> m<sup>-3</sup> and N<sub>Cr</sub>/N<sub>Cu</sub>=1) benefits to the improvement of holographic recording properties.

**Keywords** holographic optics; LiNbO<sub>3</sub> : Cr : Cu; Absorption characteristic; Nonvolatile holographic storage



**Guo Yuanjun** was born in 1979. He received the M. S. Degree in theoretical Physics from Sichuan Normal University. Now he is a Ph. D candidate in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics and his major research interests are optical holography and photorefractive optics.