

文章编号: 1001-3806(2009)03-0287-04

## 近化学计量比 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的非挥发全息存储

蒋翠霞, 徐朝鹏\*, 张雪飞, 焦斌亮, 管秀平, 贲宝强  
(燕山大学 信息科学与工程学院 光电子工程系, 秦皇岛 066004)

**摘要:** 为了研究近化学计量比 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的非挥发全息存储固定, 测试了晶体的光谱特性, 发现近化学计量比 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体较同成分 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的红外透射谱变窄, 峰值位于 3466cm<sup>-1</sup> 处; 而紫外光谱发生紫移。并采用单、双光子存储方法进行了理论分析和实验验证。结果表明, 单光子照射实验中, 用汞灯预照晶体比不用汞灯预照的衍射效率要高; 而双光子存储的性能参量明显优于单光子存储的性能参量。

**关键词:** 非线性光学; 非挥发全息存储; 光谱分析; 二波耦合  
**中图分类号:** O438.1 **文献标识码:** A

## Nonvolatile holographic storage in near-stoichiometric Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal

JIANG Cui-xia, XU Zhao-peng, ZHANG Xue-fei, JIAO Bin-liang, GUAN Xiu-ping, BEN Bao-qiang

(Department of Photoelectronic Engineering, College of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** In order to study nonvolatile holographic storage of near-stoichiometric Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal, the spectrum of near-stoichiometric Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal was tested. The results indicated that the infrared transmission spectra of the near-stoichiometric Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal was narrower than that of congruent Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal, the peak was located at 3466cm<sup>-1</sup>, and its ultraviolet spectrum shifted forward to violet. With single-photon and two-photon storage methods, nonvolatile holographic storage of near-stoichiometric Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal was realized in theory and experiment. The results showed that in the single-photon storage experiments, the diffraction efficiency with the presence of mercury lamp became higher than that without mercury lamp. The performance in two-photon storage scheme was better than that in single-photon storage scheme.

**Key words:** nonlinear optics; nonvolatile holographic storage; spectrum analysis; two-wave coupling

### 引言

铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)晶体作为一种重要的光折变材料得到了广泛的应用研究<sup>[1-2]</sup>。而铈铁铌酸锂晶体(Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub>)是目前逐渐兴起的较掺铁铌酸锂晶体性能优越的光折变材料, 国内外已经有许多人在研究这种光折变材料<sup>[3]</sup>。但其抗光损伤能力、衍射效率(衡量光折变性能的重要指标)和响应速度皆较低。这归结于同成分 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中由于缺锂, 一部分 Nb<sup>5+</sup> 占据 Li<sup>+</sup> 位形成反位铌 Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>, 补偿 Li<sup>+</sup> 空位的负电荷, 晶体呈现电中性。从而存在数量较大的本征缺陷(反位铌 Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> 和空位锂 V<sub>Li</sub><sup>-</sup>)。而近化学计量比铌酸锂晶体的全息存储性能由于提高 n(Li)/n(Nb) 比使晶格趋于完整(n 表示物质的量), 本征缺陷大大减少, 其光折变性能有了很大的改善<sup>[4]</sup>。但是目前对近

化学计量比铈铁铌酸锂晶体的非挥发全息存储的研究还不够完善。而 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的技术途径<sup>[5]</sup>。依据其物理思想, 可以在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中掺入其它具有不同深度能级的杂质来实现非挥发性全息存储, 这已成为一个国际研究的热点<sup>[6-7]</sup>。因此, 作者以近化学计量比 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体为研究对象, 通过单、双光子存储实验详细研究了其非挥发性全息存储性能。

### 1 晶体样品的制备

#### 1.1 原料及配比

实验所用的 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体是采用 Czochralski 法在大气环境下生长的, 掺入摩尔分数皆为 0.9999 的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作原料。因为 Li<sub>2</sub>O 的

Table 1 Components of Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystal

crystal	n(Li)/n(Nb)	x(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	x(CeO <sub>2</sub> )
Ce:Fe:LiNbO <sub>3</sub>	1.38	0.0003	0.001

作者简介: 蒋翠霞(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为非线性光学。

\* 通讯联系人。E-mail: xuzhaopeng1@163.com

收稿日期: 2008-05-10; 收到修改稿日期: 2008-06-13

存在可以改变相关系,所以采用富  $\text{Li}_2\text{O}$  配比制备  $\text{LiNbO}_3$ ,原料配比见表1。

## 1.2 晶体的生长工艺

在晶体生长过程中,生长速度为  $0.5\text{mm/h}$ ,单晶炉的轴向温度梯度为  $40^\circ\text{C/cm}$ ,径向温度均匀对称,为保持晶体始终在平坦的固液界面上生长,采用旋转速度来调节固液界面的平坦程度,生长晶体时的旋转速度为  $15\text{r/min} \sim 40\text{r/min}$ 。生长的晶体已为单畴不需极化<sup>[8]</sup>。

## 2 晶体的光谱测试

### 2.1 紫外-可见光吸收光谱

实验中采用 CARY 型紫外-可见分光光度计测量了同成分  $\text{Ce:Fe:LiNbO}_3$  晶体 (CLN:Ce:Fe 晶体) 和近化学计量比  $\text{Ce:Fe:LiNbO}_3$  晶体 (SLN:Ce:Fe 晶体) 的吸收光谱,结果如图1所示。

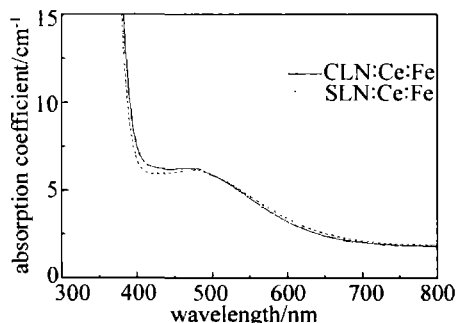


Fig. 1 Absorption spectra of crystals

由图1可以看出,CLN:Ce:Fe晶体的吸收边位置在  $382\text{nm}$ ,而SLN:Ce:Fe晶体的吸收边向短波长方向移动约  $13\text{nm}$ ,达到  $369\text{nm}$ 。即SLN:Ce:Fe晶体的吸收边相对于CLN:Ce:Fe晶体发生紫移。

$\text{LiNbO}_3$ 晶体是氧八面体,它的基本光学吸收边是由  $\text{O}^{2-}$  的  $2p$  电子到  $\text{Nb}^{5+}$  空  $4d$  轨道的电荷转移跃迁能量决定的<sup>[9]</sup>。它的正常结构状态为:每个  $\text{O}^{2-}$  周围有6个最邻近的格位,分别有两个  $\text{Nb}^{5+}$  和两个  $\text{Li}^+$  占据及空下两个空格位。按照锂空位模型,在CLN:Ce:Fe中的本征缺陷为反位铌 ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ) 和锂空位 ( $\text{V}_{\text{Li}}^-$ ),1个  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  和4个  $\text{V}_{\text{Li}}^-$  保持电荷相等;SLN:Ce:Fe相当于在CLN:Ce:Fe中掺进  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^+$  在晶体中取代  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  和占据  $\text{V}_{\text{Li}}^-$ ,使两个本征缺陷减少或消失。即随着  $n(\text{Li})/n(\text{Nb})$  比的增大,与  $\text{O}^{2-}$  相连的阳离子中  $\text{Li}^+$  的数目会逐渐增多,而  $\text{Nb}^{5+}$  的数目会逐渐减少;由于  $\text{Li}^+$  的极化能力远小于  $\text{Nb}^{5+}$ ,使电子从  $\text{O}^{2-}$  的  $2p$  轨道跃迁到  $\text{Nb}^{5+}$  的  $4d$  轨道的跃迁能量会升高,导致吸收边紫移。

### 2.2 红外透射光谱

由于晶体生长过程中原料和空气都有水分,使得氢离子进入晶体并与晶体中的氧形成氢键  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  键的振动在  $3500\text{nm}$  附近形成了一红外吸收带

(OH谱)。SLN:Ce:Fe晶体和CLN:Ce:Fe晶体的红外透射光谱的测试结果如图2所示。

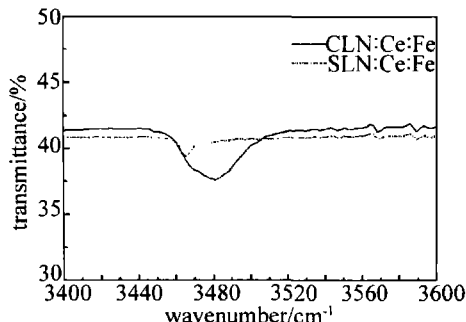


Fig. 2 Infrared transmission spectra of crystal

铌酸锂晶体的  $\text{OH}^-$  红外吸收带的线宽和线形与晶体中  $\text{Li}$  的摩尔分数有密切的关系,随着  $n(\text{Li})/n(\text{Nb})$  比的提高,  $\text{OH}^-$  吸收带将变窄,且高能部分的吸收逐渐减小。当  $n(\text{Li})/n(\text{Nb})$  接近于  $1:1$  时,  $\text{OH}^-$  谱的线宽仅有  $3\text{cm}^{-1}$ ,峰值位于  $3466\text{cm}^{-1}$  的单一吸收带。在图2中,CLN:Ce:Fe晶体  $\text{OH}^-$  吸收峰位置在  $3481\text{cm}^{-1}$  处,峰宽很宽。SLN:Ce:Fe晶体的吸收带比CLN:Ce:Fe晶体的吸收带窄,且峰值在  $3466\text{cm}^{-1}$  处形成尖锐吸收带。在  $3480\text{cm}^{-1} \sim 3490\text{cm}^{-1}$  的吸收峰与锂缺少有关<sup>[10]</sup>,它的振动对应  $\text{O}-\text{H}_{\text{V}_{\text{Li}}}$  的振动,此时,  $\text{H}^+$  占据锂空位  $\text{V}_{\text{Li}}^-$ 。而  $3466\text{cm}^{-1}$  处吸收峰对应  $\text{O}-\text{H}_{\text{Li}}$  的振动,此时,  $\text{H}$  占据正常锂位。说明SLN:Ce:Fe晶体是近化学计量比的晶体,与  $\text{Li}$  缺少有关的缺陷减少了。

## 3 非挥发全息存储试验

### 3.1 实验装备和方法

全息记录采用传统的光折变二波耦合方法。在单光子实验中,选用 He-Ne 激光器作为记录光源。用分束镜分出两束光强比为  $1:1$  的光,功率为  $15\text{mW}$ ,光斑直径为  $2\text{mm}$ ,分别经平面镜反射后对称地入射到晶体上进行全息记录。两束光在空气中的夹角为  $30^\circ$ 。记录光栅的波矢方向平行于晶体光轴。记录过程中,每经过一段时间 ( $30\text{s}$ ) 挡住一束入射光 (信号光),测量另一束光 (物光) 的衍射效率,衍射效率  $\eta$  定义为衍射光强  $I_d$  与入射光强  $I_m$  的比值,即  $\eta = I_d/I_m$ 。固定衍射效率是当双光子存储衍射效率达到最大值后,关闭开关光采用 He-Ne 光读出时,读出时间大于  $2\text{h}$  后不能擦除的衍射效率。当衍射效率达到最大时,挡住物光进行读出实验,观察衍射效率随时间的变化。

在双光子实验中,唯一不同的是先用  $20\text{W}$  的低压汞灯对晶体进行  $1\text{h}$  的预照,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。然后用紫外光和红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。

二波耦合实验光路图如图3所示。

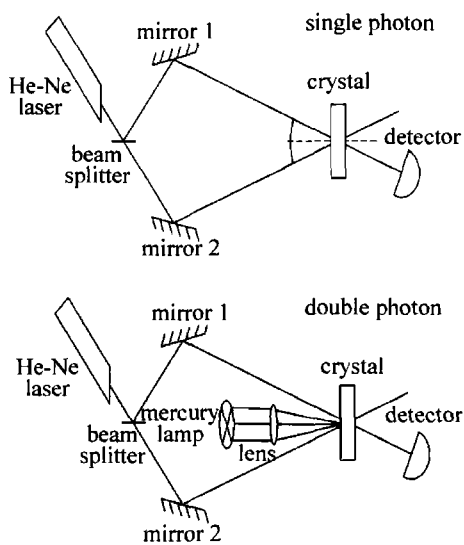


Fig. 3 Diagram of two-wave coupling experiment

### 3.2 实验结果

双光子存储的近化学计量比铌酸锂晶体中,通常认为主要由晶体内部缺陷本身提供吸收中心, Li<sup>4+/5+</sup>形成的双极子提供深层吸收中心; Li<sup>4+/5+</sup>形成的小极子提供浅层吸收中心<sup>[11]</sup>。敏化处理也会引起吸收中心的变化。在全息记录和读出固定过程中,光栅的衍射光强随时间的变化曲线见图4,把3种情况下的非挥发固定衍射效率  $\eta_s$ 、饱和衍射效率  $\eta_s$  等参量的实验结果总结在表2中。

从表2可知,对于无汞灯照射的单光子存储晶体,其饱和衍射效率  $\eta_s = 1\%$ ,响应时间  $\tau = 54\text{min}$ ,衍射效率达到最大值后,随时间增长而下降,最后趋于0。对于经汞灯预照的单光子存储晶体,饱和衍射效率  $\eta_s = 2.9\%$ ,响应时间  $\tau = 42\text{min}$ ,这是由于汞灯的预照从而

Table 2 Holographic recording properties of the crystal

experiment	maximal diffraction light intensity/ $\mu\text{W}$	transmission light intensity/ $\text{mW}$	saturation diffraction efficiency $\eta_s/\%$	recording time/ $\text{min}$	stable diffraction light intensity/ $\mu\text{W}$	fix diffraction efficiency $\eta_f/\%$
single-photon	1.78	0.17	1	54	0.1	0
presence of mercury lamp	4.57	0.16	2.9	42	1.26	0.79
two-photon	6.79	0.18	3.8	24	5.04	2.8

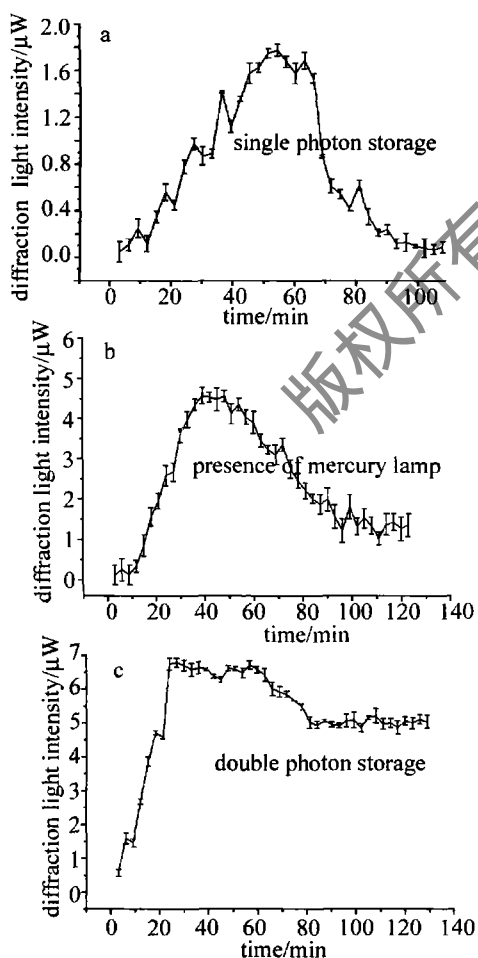


Fig. 4 Dependence of the diffraction of light intensity of crystals on the recording time

缩短了晶体的响应时间,衍射效率下降到0.79%后不再下降。对于双光子照射存储晶体,其饱和衍射效率  $\eta_s = 3.8\%$ ,响应时间  $\tau = 24\text{min}$ ,衍射效率也下降到2.8%后不再下降。这表明对于 SLN:Ce:Fe 晶体来说,有汞灯照射的单、双光子存储均能实现非挥发全息固定,而单光子存储不能实现非挥发性全息固定。

还可以看出,晶体的固定衍射效率与紫外光的照射有关。在双光子实验中的固定衍射效率高,说明在 SLN:Ce:Fe 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 Ce 陷阱中心转移到 Fe 陷阱中心,使 Fe 陷阱中心的电子数密度增加。晶体对紫外光的吸收越强,Ce 陷阱中心的电子激发率就越大,从而 Fe 陷阱中心的电子俘获率也就越大;更多的电子填充在 Fe 陷阱中心,有助于在晶体中建立更快和更强的全息光栅,进而提高了晶体的非挥发全息记录的固定衍射效率。

另外还发现,经汞灯预照的单光子晶体,其饱和和衍射效率为  $\eta_s = 2.9\%$ ,固定衍射效率为  $\eta_f = 0.79\%$ ,可以实现非挥发全息记录,但非挥发衍射效率不高。说明单光子照射的电子浓度相对双光子的晶体较小,全息固定阶段电子将全部转移到深陷阱中心,但只能占据部分深陷阱中心,存储的信息只有部分被抹掉,因而能实现非挥发全息记录。而双光子的电子浓度适合,因而能记录下很强的光栅。

从表2中可以看出,近化学计量比 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的非挥发全息记录性能和单光子及有无汞灯照射有关。其中有汞灯预照的双光子存储实验在非挥发全息记录过程中得到最高的固定衍射效率  $\eta = 2.8\%$ , 比经汞灯照射的单光子的固定衍射效率  $\eta = 0.79\%$  要高出3倍~4倍,因为在 Ce:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体中进行非挥发全息记录时,晶体中掺杂了铁和铈两种杂质,两种掺杂离子之间的互补效应和能量传递作用将大大改善光折变中心的电离截面和俘获截面的值,从而影响晶体内载流子的激发、迁移及俘获过程,使光折变效应得到增强。

#### 4 双光子全息存储效果图及分析

图5为实验时存储的图片的再现。由3幅图对比

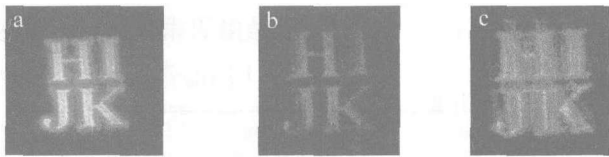


Fig. 5 The retrieved picture of volume holographic storage

可以看出,不同时间进行图片存储,效果是不同的。图5a是在起栅完成后不久进行存储得到的效果图,图像亮度高,且清晰,效果最好。图5b是在起栅未完全完成时进行存储得到的,图像较暗,也不太清晰。图5c是在起栅后一段时间进行存储得到的,图像亮度高,但很不清晰。这是因为照射太久出现光损伤所致。

#### 5 结论

研究了 SLN:Ce:Fe 晶体的光谱特性,发现随着  $n(\text{Li})/n(\text{Nb})$  比的增大,晶体的红外透射谱变窄;紫外吸收谱发生紫移。通过二波耦合实验对样品晶体采用不同的方法来实现非挥发全息存储,并对单、双光子存储性能的某些参量进行测试。结果显示,以 He-Ne 光为记录光以及汞灯发出的紫外光为开关光能够很好地

实现全息存储固定。双光子存储的性能参量明显优于单光子存储的性能参量。比如双光子存储的写入时间短,擦除后的固定衍射效率比单光子要高。对于单光子存储实验,用紫外光预照晶体的衍射效率比不用紫外光预照的衍射效率要高。

#### 参考文献

- [1] PANG Zh G, YU K X, FAN H. Study of the optimum operating mode in lithium niobate acousto-electro-optic modulator [J]. Laser Technology, 2007, 31(2): 160-162 (in Chinese).
- [2] WANG Y H, YUAN W, LIU G Q. Study on the characteristics of scattering noise in photorefractive holographic storage [J]. Chinese Journal of Lasers, 2003, 30(6): 529-532 (in Chinese).
- [3] XU X G, XU G B, HU D W, *et al.* Holographic properties of cerium-ferrum serica co-doped lithium niobate [J]. Acta Optica Sinica, 2004, 24(7): 947-952 (in Chinese).
- [4] YAO J H, YAN B X, CHEN Y H, *et al.* Periodically poled second harmonic green light generation in near-stoichiometric MgO-doped LiNbO<sub>3</sub> crystal [J]. Laser Technology, 2004, 28(2): 141-143 (in Chinese).
- [5] BUSE K, ADIBI A, PSALTIS D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals [J]. Nature, 1998, 393(7): 665-668.
- [6] YUE X, ADIBI A, HUDSON T, *et al.* Role of cerium in lithium niobate for holographic recording [J]. J A P, 2000, 87(9): 4051-4055.
- [7] REN L R, LIU L R, LIU D A, *et al.* Optimal switching from recording to fixing for high diffraction efficiency from a LN:Cu:Ce photo refractive nonvolatile hologram [J]. Opt Lett, 2004, 29(2): 186-188.
- [8] XU Zh P. Study on growth and holographic properties of cerium-ferrum serica co-doped lithium niobate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006: 24-31 (in Chinese).
- [9] LI M H, YANG Ch H, XU Y H. Photorefractive crystal materials science introduction [M]. Beijing: Science Press, 2003: 140-141 (in Chinese).
- [10] SCHIRMER O F, THIEMANN O, Wochlecke M. Defects in LiNbO<sub>3</sub> experimental aspects [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1991, 52(2): 185-200.
- [11] LEE M, TAKEKAWA S, FURUKAWA Y, *et al.* Nonvolatile two-color holographic storage in Tb-doped LiNbO<sub>3</sub> [J]. A P L, 2000, 76(13): 1653-1655.
- [12] GAO L L, TAN H M. Noise characteristic of sum-frequency mixing orange solid-state laser [J]. Optics & Laser Technology, 2007, 39(5): 987-991.
- [13] BIENFANG J, DEVNAN C, BRENT G, *et al.* 20W of continuous-wave sodium D<sub>2</sub> resonance radiation from sum-frequency generation with injection-locked lasers [J]. Opt Lett, 2003, 28(22): 2219-2221.
- [14] DANAILOV M B, APAI P. 589nm light generation by intracavity mixing in a Nd:YAG laser [J]. J A P, 1994, 75(12): 8240-8242.
- [15] WANG H L, ZHOU Zh Y, CAO H B, *et al.* Study on the stable characteristic of two-rod Nd:YAG laser [J]. Journal of Optoelectronics & Laser, 2003, 14(2): 149-152 (in Chinese).
- [16] LÜ Y F, TAN H M, QIAN L Sh. Laser diode array pumped Nd:YAG dual wavelength laser with intracavity sum-frequency mixing at 589nm [J]. Chinese Journal of Lasers, 2006, 33(4): 438-442 (in Chinese).

(上接第 275 页)

- [11] GAO L L, TAN H M. Noise characteristic of sum-frequency mixing orange solid-state laser [J]. Optics & Laser Technology, 2007, 39(5): 987-991.
- [12] BIENFANG J, DEVNAN C, BRENT G, *et al.* 20W of continuous-wave sodium D<sub>2</sub> resonance radiation from sum-frequency generation with injection-locked lasers [J]. Opt Lett, 2003, 28(22): 2219-2221.
- [13] DANAILOV M B, APAI P. 589nm light generation by intracavity