

# Blue Two-Wavelength Nonvolatile Holographic of In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> Crystals

Chao Xu<sup>1</sup>, Xue-song Leng<sup>1</sup>, Chun-lei Zhang<sup>2</sup>, Yang Mo<sup>3</sup>, Liang-cai Cao<sup>4</sup>

<sup>1</sup> School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

<sup>2</sup> Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology, Harbin 150040, China;

<sup>3</sup> Applied science college Harbin University of science and Technology, Harbin 150080, China

<sup>4</sup> Department of Precision Instrument10084;

Email: 254446858@qq.com

**Abstract:** In:Cu:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals were grown by top Czochralski method with the fixed concentration of CuO (0.05wt%), CeO<sub>2</sub> (0.1wt%) and various concentration of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5mol%、1mol%、1.5mol%), respectively. The infrared spectra were measured, and the mechanism of position was discussed. The holes were dominant carriers at 488nm, while electrons played the role at 633nm. The photorefractive holographic storage of the crystals was measured by two-wave coupling experiment. The results were compared with those of Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals at 633nm. It was found that the response speed, stable diffraction efficiency and fixed diffraction efficiency were enhanced by 14 times, 3 times and 4 times, respectively. The mechanism of blue photorefractive enhancement was discussed.

**Keywords:** In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> Crystals; Two-Wavelength method; Nonvolatile Holographic

## In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体蓝光双波长非挥发全息存储

徐超<sup>1</sup>, 冷雪松<sup>1</sup>, 张春雷<sup>2</sup>, 莫阳<sup>3</sup>, 曹良才<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学化工学院 哈尔滨 150001

<sup>2</sup> 东北林业大学生物材料科学与技术教育部重点实验室 哈尔滨 150040

<sup>3</sup> 哈尔滨理工大学应用科学学院 哈尔滨 150080 <sup>4</sup> 清华大学精仪系 北京 100084

Email: 254446858@qq.com

**摘要:** 在 LiNbO<sub>3</sub> 中掺进 0.1wt% CeO<sub>2</sub>、0.05wt%CuO 和 0.5mol%、1mol%、1.5mol% 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 采用提拉法生长 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体。测试晶体的吸收光谱, 讨论晶体吸收边移动机理。以 Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体作为存储介质, 采用蓝光双波长法和双色法测试晶体的非挥发全息存储。双波长法是以短波长为记录光, 用长波光来读取光栅。双色法是用长波长记录、用短波长敏化。双波长法测得的非挥发存储的写入速度比双色法快 14 倍, 稳态衍射效率比双色法大 3 倍, 固定衍射效率比双色法高 4 倍, 讨论蓝光双波长法对 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体非挥发性存储性能优化机理。

**关键词:** In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体, 双波长法, 非挥发存储。

### 1 引言

由于光折变晶体可以实现重复记录和擦除, 使之成为最具吸引力的全息存储材料。但同时这种优点也使所存储的信息极易受到破坏, 在读出过程中很容易被擦除, 即材料固有的挥发性。1998 年, Buse 等人提出双色非挥发存储技术来实现长期存储<sup>[1]</sup>。利用双色技术在 Fe:Mn:LiNbO<sub>3</sub> 晶体中实现长期存储, 并在实验上加以验证。双色技术是用长波长光记录, 用短波长光敏化, 而在双波长记录过程中是以短波光为记录光,

用长波长读取光栅。双波长法测试 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体, 随着 In<sup>3+</sup>浓度增加非挥发性存储的稳态衍射效率, 固定衍射效率等性能参数增加。双波长法技术在非挥发存储性能远远优于双色法<sup>[2,3]</sup>。

### 2 实验晶体的生长和样品制备

在 LiNbO<sub>3</sub> 中掺进 CeO<sub>2</sub> 和 CuO 的浓度分 0.1wt% 和 0.05wt% 以及 0.5mol%, 1mol%, 1.5mol%, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li/Nb=0.94, 采用中频炉做加热体, Czochralski 技术生长 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体。原料经过混匀, 称量和烧结, 烧结时在 700℃ 恒温 4 小时, 使 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 充分分解。1150℃ 恒温 2 小时, 原料经过化学反应形成

黑龙江省教育厅科学研究基金 (11551099)

清华大学精密测试技术及仪器国家重点实验室国家开放课题基金

In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 多晶料。加热炉的轴向温度梯度为 40~50°C/cm, 晶体生长速度为 1~2mm/h, 晶体旋转速度为 14~28rpm In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的成分配比和工艺参数如 1 所示:

Table 1 Composition and technical parameter of In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> crystals  
表 1 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的成分配比和工艺参数

Crystal	IC0	IC1	IC2	IC3
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	0.5	1.0	1.5
CeO <sub>2</sub> (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1
CuO (wt%)	0.05	0.05	0.05	0.05
Crystal grown speed (mm/h)	2	2	1.5	1.0

LiNbO<sub>3</sub> 晶体是一维铁电体, 存在自发极化, 由于自发极化方向不同, 形成以一个个的“畴区”。刚生长出的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体是多畴的, 必须进行人工极化, 使之转变为单畴晶体。极化温度为 1150°C~1200°C, 极化电流密度为 5mA/cm。晶片埋在 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉中还原, 还原温度为 500°C, 还原时间为 30 小时。晶片埋在 Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉中氧化, 氧化温度为 1100°C, 氧化时间为 10 小时。

### 3 光学性能测试

采用 CARY 紫外-可见分光光度计, 在室温下测量 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收光谱, 测试范围为 190~1100nm。吸收边被定义: 吸收系数为 20cm<sup>-1</sup> 的波长位置。我们在吸收光谱测试中得到的是吸光度 A, 它与吸收系数  $\alpha$  的关系为:  $A=0.4343 \alpha d$  式中 d 测试晶片的厚度, 单位是 cm。LiNbO<sub>3</sub> 晶体吸收光谱测试结果如图 1 所示: 吸收边位置如图 2 所示:

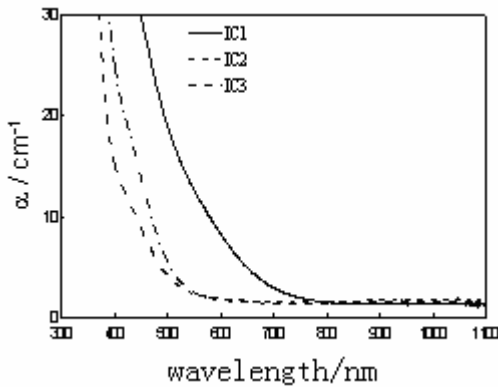


Fig1 Absorption spectra of In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> crystal

图 1 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收光谱

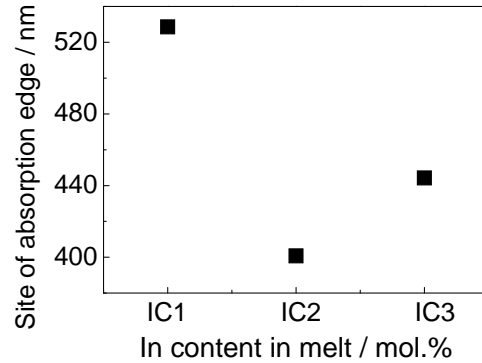


Fig2 Site of absorption edge of In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> crystal

图 2 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收边位置

吸收边的位置: IC1 540nm、IC2 400nm、IC3 450nm、LiNbO<sub>3</sub> 晶体吸收边位置在 322nm, In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体吸收边相对 LiNbO<sub>3</sub> 晶体发生红移, IC2 相对 IC1 发生紫移, IC3 相对 IC2 发生红移<sup>[4,5]</sup>。

### 4 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体双波长非挥发存储性能优化研究

4.1 存储信息长期保存是全息存储的一种重要课题。1998 年 Buse 等人提出的双掺 Mn:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的非挥发存储: 双色存储。Mn:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体记录时间太长(120 分)、抗光损伤能力太低。我们采用三掺双中心 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体作为存储介质, 利用 488nm 的蓝光作为记录光, 633nm 的红光作为读出光, 研究 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的双波长非挥发存储性能。搭建的双波长非挥发体全息存储性能测试系统如图 3 所示:

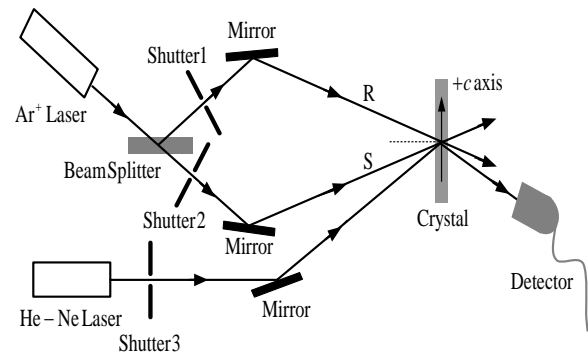


Fig3 Experimental setup for nonvolatile dual-wavelength recording

图 3 非挥发折变性能测试实验装置图

Table 2 Nonvolatile properties of In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> crystals

表 2 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的非挥发全息存储性能

Properties	IC0		IC1	
	Two wavelength two color		two wavelength two color	
$\eta_s$ (%)	64.0	23.0	69.0	25.0
$\eta_f$ (%)	29.0	7.0	29.0	7.5
$\tau_w$ (S)	820.0	880.0	60.0	850.0
S(cm/J)	0.451	0.04	2.88	0.08

记录光光源为 Ar<sup>+</sup>离子激光器发出的 488nm 波长的蓝光，488nm 的激光通过分束镜，变为两束光强相等的记录光：信号光 S 和参考光 R。这两束记录光对称地以 37°角入射到晶体，偏振态均为水平偏振。He-Ne 激光器发出的 633nm 的红光与光栅相对应的布拉格匹配角照射到晶体上，用来探测光栅的衍射效率和读出光栅。记录光栅时，信号光和参考光光路中的两个快门同时打开，记录折射率光栅，同时也打开探测光用来实时探测衍射光栅。读出时，只打开探测光光路快门，抹除浅能级中的光栅，固定深能级的光栅，实现非挥发读出。擦除过程中，打开探测光和一束记录光，用来抹除深能级中光栅。通过精密功率计来探测衍射光光强随时间的变化。晶体前探光强以及总记录光光强分别 50mw/cm<sup>2</sup> 和 25mw/cm<sup>2</sup>。实验结果如表 2 所示：

双色法与双波长存储系统从机理上来说并有大小的不同，都是简单二波耦合实验装置的延伸。该系统与上面的双波长记录系统的差别在于：双色技术是用长波长记录，用短波长光敏化，而双波长记录过程中是以短波长光为记录光，用长波长来读取光栅。同时，长波长光若能激发能级中载流子，也会参与光折变折射率光栅的形成过程。以 IC1 作为存储介质，双波长法和双色法测试的非挥发存储性能实验曲线如图 4 和图 5 所示

双波长法测得的稳态衍射效率为 70%，固定衍射效率为 29%，写入时间为 60 秒。双色法测得的稳态衍射效率为 23%，固定衍射效率为 7.5%，

写入时间为 850 秒。在相同存储介质双波长法的测试工艺获得的非挥发存储性能远远优于双色法。

### 5 双波长法优化 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体非挥发存储机理讨论

双波长法 488nm 的蓝光有足够的能量来激发深浅陷阱中的空穴，光栅就可以直接记录在深浅陷阱能级

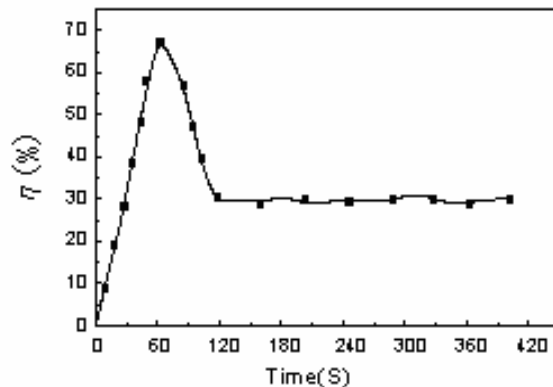


Fig4 Time dependence of diffraction efficiency during recording readout erasing

图 4 双波长记录过程中，衍射效率随时间变化曲线

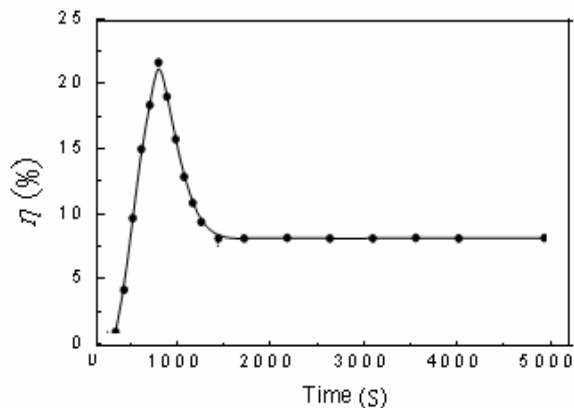


Fig5 Time dependence of diffraction efficiency during recording two color recording in

图 5 双色记录过程中，衍射效率随时间变化曲线

中。双波长非挥发记录写入速度就大大提高了。深浅陷阱能级上光栅具有相同相位，使得在晶体内所记录的光栅的总强度为深浅陷阱能级光栅的总和。双中心 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体中利用双波长非挥发所得到的非挥发光栅的强度比双色非挥发光栅强度有很大的提高。

## 6 结论

采用提拉法生长 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体, 测试晶体的吸收光谱, 晶体吸收边相对 LiNbO<sub>3</sub> 发生移动。

采用蓝光双波长法和双色法测试 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体非挥发存储, 测得双波长法的写入速度是双色法的 14 倍。稳态衍射效率双波长法是双色法的 3 倍固定衍射效率双波长法是双色法的 4 倍。双波长法工艺获得的非挥发存储性能远远优于双色法。蓝光双波长法优化 In:Ce:Cu:LiNbO<sub>3</sub> 晶体非挥发存储的机理进行讨论。

## References (参考文献)

- [1] K.Buse, A. Adibi, and D.Psaltis. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature*. 1998, 393:665-668
- [2] LUO Suhua, Wang Jian, Shi Hongxin. Absorption Characteristic and Nonvolatile Holographic Recording LiNbO<sub>3</sub>:In:Fe:Cu. *ACTA PHOTONICA SINICA*, 2009, 38 (7): 1675-1678  
骆素华, 王建, 石宏新. LiNbO<sub>3</sub>:In:Fe:Cu 中双波非易失存储. *光子学报*, 2009, 38 (7): 1675-1678
- [3] 张春雷, 范叶霞, 徐超. Zn:Mn:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体非挥发性存储. *人工晶体学报*, 2010, 39(增刊): 13-17
- [4] X H Zhen, H T Li, Z J Sun. Defect structure and optical damage resistance of Mg:Mn:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals. *phys. D: Appl. phys.*, 37(2004)634-637
- [5] Zhaopeng Xu, Shiwen Xu, Jian Zhang. Growth and photorefractive properties of In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> crystals with various Li/Nb ratios. *Journal of Crystal Growth*, 280(2005)227-233