

# In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体及其 全息关联存储性能研究\*

甄西合<sup>1</sup> 赵连城<sup>1</sup> 徐玉恒<sup>2</sup>

哈尔滨工业大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 应用化学系, 哈尔滨 150001

**摘要** 在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中同时掺入质量分数  $w$  为 0.03% 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和摩尔分数  $x$  (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 为 0.5%, 1% 和 1.5%, 分别生长成 In( $x=1\%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub>, In( $x=2\%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 和 In( $x=3\%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体. 测试晶体的红外光谱; 测试晶体的位相共轭反射率, 并以 In( $x=3\%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体作为存储元件, 以 In( $x=1\%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体位相共轭镜作为阈值反馈系统, 实现了全息关联存储.

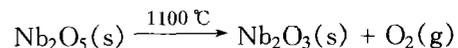
**关键词** In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体 全息关联存储 红外光谱

在光折变晶体中折射率的空间变化是实现全息存储的基本机制<sup>[1]</sup>. 光折变晶体用于全息存储, 具有高分辨率、高衍射效率、高存储容量、多重存储以及可擦除性等优点, 近年来, 改进光折变材料存储性能的方法通常是掺入新的杂质原子以控制光折变材料中的载流子浓度<sup>[2~5]</sup>. 由于 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的光折变效应较弱, 在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中掺入 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生长的 Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体被认为是全息存储的首选材料<sup>[6]</sup>, 其特点是记录保存时间长, 衍射效率高, 但响应速度较慢, 并且抗光致散射能力较差<sup>[7]</sup>. 在 Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体中掺入 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生长 In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体, 其响应速度和抗光致散射能力均比 Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体提高一个数量级以上<sup>[8,9]</sup>. In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体是全息关联存储的优良晶体材料.

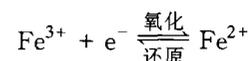
## 1 实验和结果

### 1.1 红外光谱实验

采用提拉法生长 In( $x=1\%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub>, In( $x=2\%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 和 In( $x=3\%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体, 其中  $w$  (Fe<sup>3+</sup>) 均为 0.06%. 将 In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶片埋在 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末中, 升温到 1100 °C 并恒温 10 h, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末在高温下发生以下反应:



放出的氧气, 使埋在其中的 In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶片的氧空位色心浓度降低, 使晶片在 460~500 nm 处的吸收峰减弱. 将晶片埋在 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末中, 升温到 500 °C 并恒温 24 h. 晶片在 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末中发生氧化还原反应<sup>[10]</sup>. 反应结果氧空位浓度增大, 表现在吸收光谱上, 就是使 460~500 nm 处的吸收峰增强, 吸收边红移. 经过上述氧化还原处理的 In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶片不仅内部的本征缺陷浓度发生了变化, 其中铁离子的氧化态也受到影 响, 发生了下述电子转移反应.



由于有水蒸汽的存在, 氧化物晶体在生长过程中会或多或少地溶入氢, 以 OH<sup>-</sup> 形式存在于晶体中. 通过测试晶体的红外光谱中的 OH<sup>-</sup> 吸收峰的位置, 可以确定在 In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体中的 In<sup>3+</sup> 浓度是否达到阈值浓度. 采用 Nicolet-710 FT-IR Spectrometer 红外光谱仪对晶体进行了红外透射谱测试, 测试结果如图 1 所示.

2002-09-09 收稿, 2002-12-23 收修稿稿

\* 国家重点基础研究发展规划项目(G19990330)

E-mail: zzzxhdoctor@sina.com

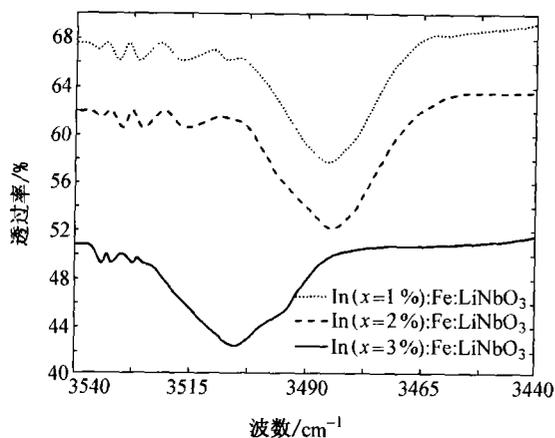


图1 In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体红外透射谱图

当 In<sup>3+</sup> 的掺入  $x$  为 1% 和 2% 时, OH<sup>-</sup> 吸收峰的位置在 3482 cm<sup>-1</sup>, 当掺入  $x$  达到 3% 时, 吸收峰的位置移动到了 3507 cm<sup>-1</sup>. 可以认为, 在 In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体中, Fe 离子对红外吸收峰的移动所起到的作用很小, 可以忽略, In<sup>3+</sup> 离子的掺入是使 OH<sup>-</sup> 吸收峰发生紫移的主要原因. 当掺入 In 的浓度低于其阈值浓度时, 它们将占据反位 Nb(Li 位上的 Nb, Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>), 形成 In<sub>Li</sub><sup>2+</sup>, 当 In<sup>3+</sup> 的掺量超过阈值浓度时, 晶体中的反位 Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> 被完全取代后, In<sup>3+</sup> 离子开始进入 Nb 位, 形成 In<sub>Nb</sub><sup>2-</sup>, 因为 In<sub>Nb</sub><sup>2-</sup> 比 Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup> 对 H<sup>+</sup> 具有更强的吸引力, 相应地, OH<sup>-</sup> 吸收光子受激振动需要更高的能量, 所以 In( $x=3%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的红外吸收峰较纯 In:Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的吸收峰发生了紫移. 同时这也可以说明, 实验中所用的掺 In<sup>3+</sup> 量已经超过了 In<sup>3+</sup> 在 Fe:LiNbO<sub>3</sub> 的阈值浓度.

### 1.2 四波混频实验

由 Ar<sup>+</sup> 激光器发射的波长为 488.0 nm 的 e 偏光, 经过分束器 BS 分成  $I_{10}$  和  $I_{20}$  两束, 其能量密度均为 1.74 W/cm<sup>2</sup>. 利用光折变晶体中简并四波混频光路测试晶体的位相共轭反射率, 以 Ar<sup>+</sup> 激光器作为光源, 其偏振方向在入射平面中为 e 光. 分束镜 BS<sub>1</sub> 和 BS<sub>2</sub> 把激光输出的光束分为两反向共线传播的泵浦光  $I_1$  和  $I_2$ . 快门 S 控制泵浦光  $I_2$  以获得瞬间位相共轭波. 光强衰减器 L.A. 用以改变入射探测光  $I_4$  的光强. 位相共轭光  $I_3$  的测量部分被一分光束分出并用硅光电池接收转换电信号, 用 X-Y 函数仪记录. 测试光路图如图 2 所示:

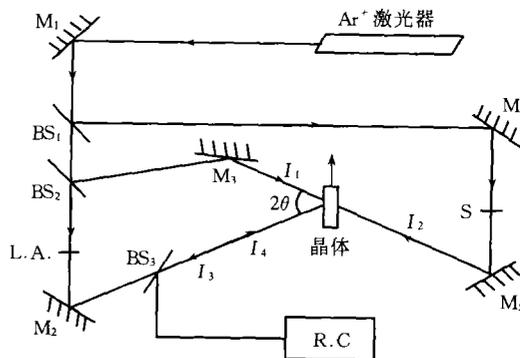


图2 简并四波混频光路图

M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> 和 M<sub>5</sub> 为反射镜; BS<sub>1</sub>, BS<sub>2</sub> 和 BS<sub>3</sub> 为分束器; L.A. 为光衰减器; S 为快门; R.C 为记录仪

四波混频光路图测试晶体位相共轭反射率的泵浦光强  $I_1 = 369 \text{ W/cm}^2$ ,  $I_2 = 245 \text{ W/cm}^2$ , 当信号光强  $I_4 = 0.5 \text{ W/cm}^2$  时, 测得各晶体的位相共轭反射率  $R (R = I_3/I_4 \times 100\%, I_3$  为位相共轭波光强) 分别为: In( $x=1%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的  $R_1 = 179\%$ ; In( $x=2%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的  $R_2 = 142\%$ ; In( $x=3%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体的  $R_3 = 113\%$ .

### 1.3 全息关联存储实验

以 In( $x=3%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体作为存储元件, 以 In( $x=1%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体位相共轭镜作为阈值增益反馈系统, 实现了全息关联存储. 实验光路图如图 3 所示.

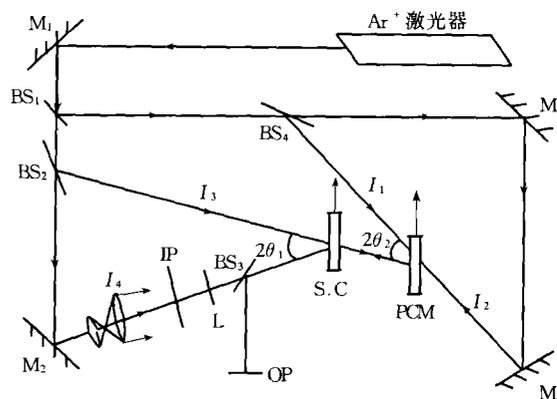


图3 全息关联存储光路图

BS<sub>3</sub> 为分束器; L 为透镜; IP 为入射光平面; OP 为出射光平面; S.C 为存储晶体(In( $x=3%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体); M 为反射镜; PCM 为位相共轭反射镜(In( $x=1%$ ):Fe:LiNbO<sub>3</sub> 晶体)

全息关联存储实验中采用 Ar<sup>+</sup> 激光器作为光源, 其波长  $\lambda = 488.0 \text{ nm}$ , 偏振方向在入射平面内. 激光经过分束后, 被分为全息存储的参考光  $I_3$  和物

光  $I_4$ , 它们之间的夹角( $2\theta_1$ )为  $13.5^\circ$ . 物光  $I_4$  加载图像信息(图 4(a)), 并将信息记录于  $\text{In}(x=3\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体中. 另外, 从激光器分出两束共线反向的相干光  $I_1$  和  $I_2$  构成了位相共轲镜 PCM( $\text{In}(x=1\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体)的泵浦光. 信号记录完毕, 遮挡住参考光  $I_3$ , 在入射平面 IP 上放入寻址图像(含有部分原记录图像信息), 见图

4(b). 同时打开  $I_1$  和  $I_2$ , 记录物光  $I_4$  的衍射光作为 PCM 的信号光, 与  $I_1$  成  $14.8^\circ$ 角( $2\theta_2$ )入射到  $\text{In}(x=1\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体上, 反馈的位相共轲光作为再现光使  $\text{In}(x=3\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体中存储的图像再现出来(图 4(c)). 从图 4 中可看到用  $\text{In}(x=3\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体作为存储元件进行关联存储, 其图像清晰, 噪声小, 恢复图像信息完整.

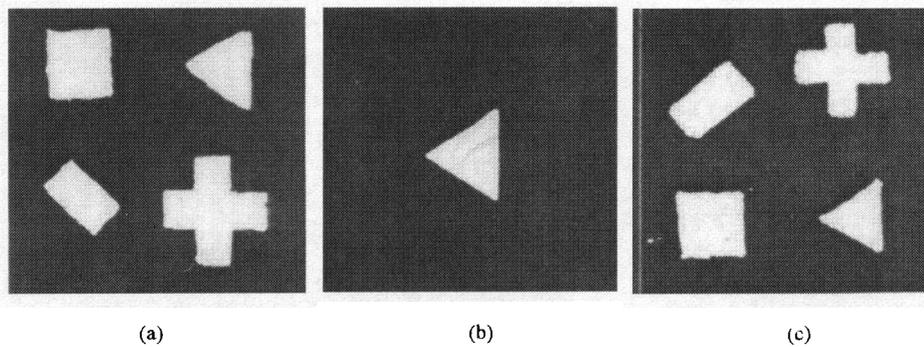


图 4 全息关联存储结果

(a) 入射图像; (b) 入射寻址图像; (c) 读出图像

## 2 结论

在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中掺进  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和不同浓度的  $\text{In}_2\text{O}_3$  生长出光学均匀性较好的  $\text{In}(x=1\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{In}(x=2\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  和  $\text{In}(x=3\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体. 由  $\text{In}:\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体红外光谱的测试结果可以看出, 低掺  $\text{In}^{3+}$  ( $x$  为 1% 和 2%) 的  $\text{In}:\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体的  $\text{OH}^-$  吸收峰在  $3482\text{ cm}^{-1}$ , 当  $\text{In}^{3+}$  掺入量达到 3% 时, 这个峰的位置移动到了  $3507\text{ cm}^{-1}$ , 由此可以判断此时掺入量已经超过了它的阈值浓度. 以四波混频光路测试晶体的位相共轲反射率, 以  $\text{In}(x=3\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体作为存储元件, 以  $\text{In}(x=1\%):\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体位相共轲镜作为阈值反馈系统, 实现了全息关联存储.

## 参 考 文 献

- 陶世荃, 等. 光全息存储. 北京: 北京工业大学出版社, 1998. 92
- Xue D, et al. Influence of optical-damage-resistant dopants on the nonlinear optical properties of lithium niobate. *Appl Phys B*, 2001, 72: 641
- Zhang G Q, et al. Theoretical study of resistance against light-induced scattering in  $\text{LiNbO}_3:\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ ) crystals. *Optics Letters*, 1997, 22(22): 1666
- Wilkinson A P, et al. The defect structure of congruently melting lithium niobate. *J Appl Phys*, 1993, 74(5): 3080
- Kamber N Y, et al. Light intensity dependence of photorefraction in doped lithium niobate crystals. *Optics Communications*, 1999, 161: 271
- Gunter P, et al. Photorefractive materials and their applications I and II. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1998. 1989
- Volk T, et al. Optical-damage-resistant in lithium niobate. *J Opt Soc Am B*, 1994, 11(9): 1681
- Kong Y F, et al. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefraction- $\text{LiNbO}_3$ . In: *Appl Phys Lett*, 1995, 66(3): 280
- Zhang G Q, et al. The threshold effect of incident light intensity for the photorefractive light-induced scattering in  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ,  $\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ ) crystals. *J Appl Phys*, 1998, 83(8): 4392
- 李铭华, 等. 氧化还原处理对  $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$  晶体光折变效应的影响. *科学通报*, 1995, 40(21): 1955