

近化学计量比铌酸锂晶体周期极化畴反转特性研究*

姚江宏¹⁾ 陈亚辉¹⁾ 许京军¹⁾ 张光寅¹⁾ 朱圣星²⁾

¹⁾ 南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071)

²⁾ 重庆三峡学院电子工程系, 重庆 404000)

(2001 年 6 月 1 日收到, 2001 年 7 月 26 日收到修改稿)

采用 K_2O 作助熔剂直接拉晶法和气相输运平衡技术制备出了高质量近化学计量比铌酸锂晶体, 研究了铌酸锂晶体中的 $[Li]/[Nb]$ 比含量对其畴反转结构和极化电场的影响. 实验结果表明: 随着晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比的提高, 畴极化反转电场呈明显下降趋势. 使用近化学计量比铌酸锂晶体, 在 4.0 ± 0.5 kV/mm 大小极化电场条件下, 成功地实现了 1.0 mm 厚度的周期极化畴反转. 并用铌酸锂晶体的 Li 空位缺陷模型对上述实验结果给出了合理的解释.

关键词: 近化学计量比铌酸锂晶体, 周期极化, 畴反转

PACC: 8110, 4265, 4270

1 引 言

近年来, 利用准相位匹配(QPM)技术实现非线性光频的转换已引起人们广泛关注和研究^[1,2,3]. 众所周知, 铌酸锂晶体是目前实现周期极化准相位匹配技术较为常用的材料之一, 这是由于该晶体具有一系列优异的性能, 诸如非线性光学系数大, 通光范围宽(0.35 μ m—5.0 μ m), 制备工艺简单, 成本低廉等诸多优点. 但一般条件下生长出来的同成分铌酸锂晶体($[Li]/[Nb]$ 为 48.5/51.5), 利用外电场极化方法实现畴反转时, 存在室温下极化电场过大(> 21 kV/mm)的问题, 这给周期极化的制备带来许多困难. 样品易击穿, 极化反转不均匀等, 从而极大地限制了晶体的极化厚度和器件的均匀性. 目前周期极化同成分铌酸锂晶体的厚度大多 ≤ 0.5 mm, 这个厚度影响了通光孔径, 不利于输出功率的提高和输出光束频率的快速调谐. 如何增加晶体的极化厚度, 提高通光孔径, 已成为周期极化技术中迫切需要解决的课题之一.

我们注意到最近人们关于化学计量比($[Li]/[Nb] = 1$)铌酸锂晶体优异电光性能的报道, 尤其是有关提高晶体中的 $[Li]/[Nb]$ 比, 有利于降低铁电畴

的极化反转电场^[4,5]. 降低铌酸锂晶体畴极化反转电场, 不仅有利于增大晶体极化厚度, 扩大通光孔径, 提高准相位匹配光频变换器件的输出功率; 同时在周期极化制备过程中, 低极化电场会使极化畴壁更平整、周期结构更完美, 有利于制作更为精细、复杂的全光微结构器件. 目前文献报道的周期极化用近化学计量比铌酸锂晶体大都采用双坩埚生长技术, 该技术存在生长工艺复杂, 晶体的生长条纹较多等问题, 不利于周期极化结构的制备. 本文采用掺入 K_2O 作助熔剂直接拉晶法和气相输运平衡(vapor transport equilibration)技术, 研制出了高质量近化学计量比铌酸锂晶体. 通过畴极化反转实验, 我们研究表明无论采用何种技术手段, 只要提高晶体中的 $[Li]/[Nb]$ 比, 都可极大地降低畴极化反转电场. 在 4.0 kV 左右的极化电场条件下, 我们成功地制备出了 1.0 mm 厚的周期结构近化学计量比铌酸锂晶体. 我们从铌酸锂晶体 Li 空位缺陷模型理论出发, 对上述实验现象和结果进行了深入探讨.

2 实验方法

实验中所用近化学计量比铌酸锂晶体是采用两种方法制备出来的, 一是在同成分铌酸锂熔体中掺

* 国家自然科学基金(批准号: 69678018), 国家杰出青年科学基金(批准号: 69825108)和国家教委跨世纪人才基金, 国家重点基础发展规划(批准号: G1999033003)资助的课题.

入 11 mol% K_2O 作助熔剂,直接拉晶法生长的;另一方面是采用气相输运平衡技术在富 Li 的气氛中对同成分铌酸锂晶体薄片进行热处理,通过锂扩散,用于提高晶体中的锂含量,具体制备条件已另文发表^[6]. 铌酸锂晶体的吸收边和 OH^{-1} 红外吸收谱的测量分别是在 Shimadzu 紫外—可见分光光谱仪和 Nicolet 傅立叶变换红外光谱仪上完成的.

近化学计量比铌酸锂晶体的周期极化畴反转是利用外加直流脉冲电场实现的. 首先在大小为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1.0\text{ mm}$ 的 C 切铌酸锂晶体上蒸镀一层厚度为 400 nm 左右的金属铝膜,采用半导体光刻工艺技术在其 + C 面制备出周期结构铝条纹栅格电极,光栅条纹周期为 $\Lambda = 20.1\text{ }\mu\text{m}$. 实验中极化电路主要由高压脉冲电源和一系列限流电阻组成,高压电源通过银导电胶黏附到铝电极上,正高压脉冲直接作用到晶体的 + C 表面,晶体 - C 表面接地,通过对电路中的极化电流峰值监控来确定最佳极化电场的大小. 根据实验结果,我们确定最佳极化条件为:脉冲电流 0.5 mA,脉冲宽度 20 ms,脉冲间隔 200 ms.

3 结果与讨论

由于铌酸锂晶体的化学性能稳定,所以用化学分析方法直接测定晶体中的 $[Li]/[Nb]$ 比含量非常困难,且精度不高,目前广泛采用间接方法进行测量. 本文通过测量晶体的吸收边位置以及 OH^{-1} 红外吸收谱的峰形和峰宽,计算了铌酸锂晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比含量.

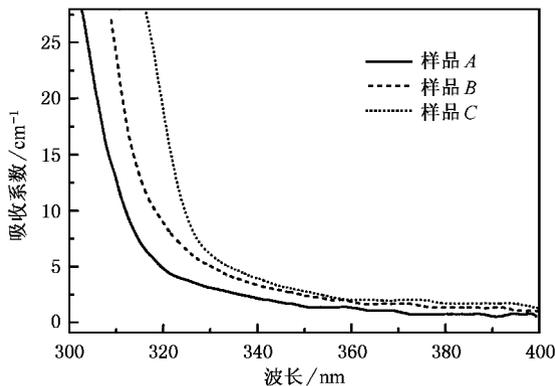


图 1 不同铌锂比铌酸锂晶体的光吸收谱 样品 A: $[Li]/[Li + Nb] = 49.8\text{ mol}\%$ 样品 B: $[Li]/[Li + Nb] = 49.6\text{ mol}\%$ 样品 C: $[Li]/[Li + Nb] = 48.4\text{ mol}\%$

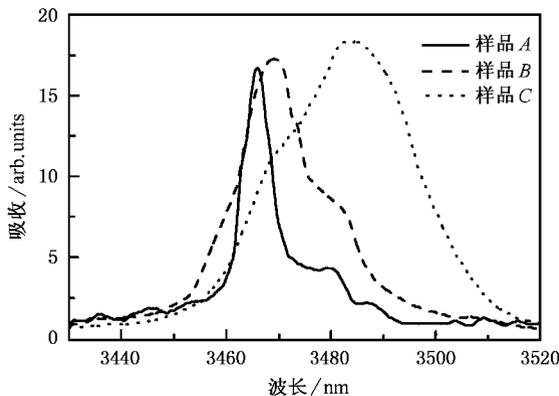


图 2 不同铌锂比铌酸锂晶体的 OH^{-1} 红外吸收谱 样品 A: $[Li]/[Li + Nb] = 49.8\text{ mol}\%$ 样品 B: $[Li]/[Li + Nb] = 49.6\text{ mol}\%$ 样品 C: $[Li]/[Li + Nb] = 48.4\text{ mol}\%$

铌酸锂晶体吸收边的位置同晶体的 $[Li]/[Nb]$ 比含量密切相关,随着晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比愈接近化学计量比,吸收边会向短波方向移动. 图 1 给出了同成分铌酸锂晶体和近化学计量比铌酸锂晶体的吸收谱,从图中可以看出,同成分铌酸锂晶体的吸收边位置在 322 nm 处 ($\alpha = 15\text{ cm}^{-1}$) (样品 C),直接拉晶法生长出的近化学计量比铌酸锂晶体的吸收边向短波方向移动了 9 nm (样品 B),而采用气相输运平衡技术制备的近化学计量比铌酸锂晶体的吸收边向短波方向移动了 14 nm (样品 A),分别为 313 nm 和 308 nm ($\alpha = 15\text{ cm}^{-1}$),我们由^[7]

$$\lambda = 321.9 - 1.597X - 5.745X^2 \quad (\alpha = 15\text{ cm}^{-1}), \quad (1)$$

其中 $X = [Li] - 48.38\text{ mol}\%$ ($[Li]$ 表示锂离子在铌酸锂晶体中的浓度) 计算出这两种晶体中的锂浓度 ($[Li]/[Li + Nb]$) 分别为 49.6 mol% 和 49.8 mol%, 这远高于同成分铌酸锂晶体中的锂含量 ($[Li]/[Li + Nb] = 48.4\text{ mol}\%$).

为进一步验证我们制备的晶体中锂离子含量有明显提高,图 2 给出了不同 $[Li]/[Nb]$ 比铌酸锂晶体的 OH^{-1} 红外吸收谱图. 由于铌酸锂晶体在生长过程中,不可避免存在氢离子进入晶体中,与其中氧离子形成 OH^{-1} 根离子,这一离子团在 3500 cm^{-1} 附近形成明显的振动吸收带^[8]. 铌酸锂晶体的 OH^{-1} 红外吸收带的线宽和线形与晶体中的锂含量有密切关系,随着晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比的提高, OH^{-1} 吸收带明显变窄,且高能部分的吸收强度逐渐减小. 从实验谱图中可以看出,样品 A 的 OH^{-1} 吸收带明显向低波数方向移动,且吸收峰的线宽要比样品 B 窄得多,这表

明气相运输平衡技术处理的铌酸锂晶体比添加助熔剂直接生长的晶体更接近化学计量组分,也就是说这种晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比更高,这与前面吸收边计算结果相吻合.

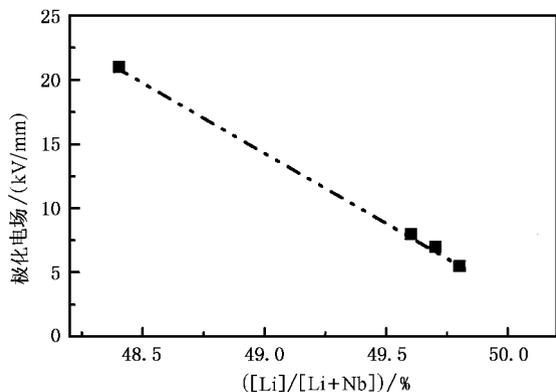


图3 铌酸锂晶体畴极化反转电场与 $[Li]/[Li+Nb]$ 比的关系曲线

不同锂含量铌酸锂晶体,在相同的周期极化实验条件,随着晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比的增加,其畴极化反转电场呈明显下降趋势.根据本文实验结果并结合 Gopalan 等人的实验数据^[4],我们给出了铌酸锂晶体畴极化反转电场与其 $[Li]/[Li+Nb]$ 比含量的关系曲线,见图3.从图上可以看到铌酸锂晶体的铁电畴极化电场与其锂浓度含量呈线性关系.对于 1.0 mm 厚的近化学计量比铌酸锂晶体薄片,样品 B 的畴极化反转电场只有 8.0 ± 0.5 kV/mm 左右,而样品 A 由于其锂离子浓度含量更高,畴极化反转电场相应地降得更低,实验表明只有 4.0 ± 0.5 kV/mm.众所周知,极化同样厚度的同成分铌酸锂晶体,极化电场则要达到 21 kV/mm 以上,我们制备的近化学计量比晶体的畴极化反转电场只有同成分晶体的三分之一到五分之一,由此可见铌酸锂晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比含量对其畴极化电场影响非常明显.对 $[Li]/[Li+Nb] = 49.8$ mol% 的近化学计量比铌酸锂晶体,使用相同极化实验条件,在 4.0 kV/mm 大小的直流脉冲电场作用下,我们成功地极化出了 1.0 mm 厚的周期条纹畴反转结构,图4为该晶体周期极化后,经 $1HF + 2HNO_3$ 的混合液腐蚀 10 min,在金相显微镜下观测到的 +C 表面周期畴结构图案.

在铌酸锂晶体铁电畴极化反转过程中,运输到晶体表面上的电荷主要是用来补偿自发极化强度反转取向的,所需电荷 Q 主要由线路中极化电流 I 和极化时间 t 的积分决定的,即 $Q = \int i dt$,而自发极化

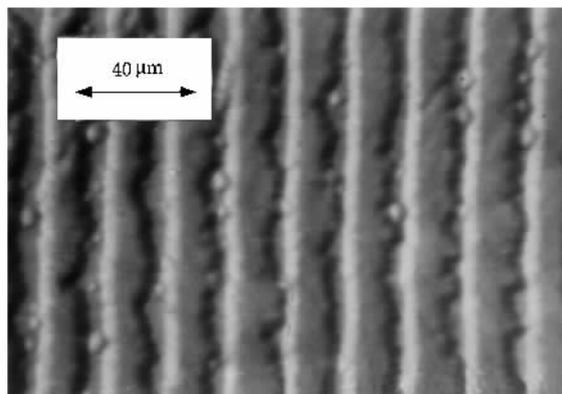


图4 化学腐蚀后的近化学计量比铌酸锂晶体 +C 表面周期极化畴结构图

强度由 $P_s = Q/2A$ 确定, A 是晶体铁电畴发生极化反转面积.只要我们精确测量极化畴面积,就可由上述公式确定它的自发极化强度,在实验误差范围之内,计算了上述近化学计量比铌酸锂晶体的自发极化强度,它比同成分铌酸锂晶体的要低,详细结果见表1.

表1 近化学计量比铌酸锂晶体与同成分铌酸锂晶体主要实验参数比较

	样品 A	样品 B	样品 C ^[9,10]
$[Li]/[Li+Nb]$	49.8 ± 0.1	49.6 ± 0.1	48.4
居里温度/°C		1187 ± 2	1141 ± 2
极化电场(kV/mm)	4.0 ± 0.5	8.0 ± 0.5	~21
自发极化率 P_s ($\mu C/cm^2$)	54 ± 4	62 ± 4	~71

铌酸锂晶体中的 $[Li]/[Nb]$ 比对其畴反转极化电场的影响机理,目前还没有较全面完整的报道,我们认为这同铌酸锂晶体中的本征缺陷浓度有关.根据铌酸锂晶体的 Li 空位缺陷模型^[11],在铌酸锂晶体中, Li^+ 和 Nb^{5+} 具有类似的离子半径和晶格环境(都处于畸变的氧八面体中),而 $Nb^{5+}-O^{2-}$ 键要比 Li^+-O^{2-} 键强得多,这就使得铌酸锂晶体的实际组分具有偏离其化学计量组分的趋势.由于晶体中 Li^+ 离子要少于化学匹配,通常铌酸锂晶体应写作 $[Li_{1-x}Nb_x]_{4x}NbO_3$,对于同成分晶体 $x = 0.0098$,也就是说在同成分晶体中存在着大约 4 mol% Li 空位缺陷和大约 1 mol% 反位铌缺陷(铌占锂位 Nb_{Li}^{4+}),只有提高晶体中 Li^+ 离子浓度,这一缺陷才会逐渐减小.铌酸锂晶体中的反位 Nb_{Li}^{4+} 与其附近氧平面上的氧离子形成较强的共价键,这将引起其周

围氧三角结构的收缩,我们在拉曼光谱研究中发现^[12],同成分铌酸锂晶体中在 738 cm^{-1} 出现的附加拉曼线,它随晶体中的反位 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 缺陷的减小而逐渐减弱,直至最后消失.该振动平移比 $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$ 振动的要高,这是反位 Nb^{5+} 与其附近的 O^{2-} 离子形成较强共价键的证据.从铌酸锂晶体结构图上可以看出,要想实现其铁电畴极化反转, Li^+ 离子必须通过紧束缚的氧平面移到相邻氧八面体的空位上去.对于同成分铌酸锂晶体来说,一方面由于大量 Li 空位不可避免地会束缚 Li^+ 离子的移动行为,同时晶体中反位 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 的存在会造成的氧平面结构紧缩,使得极化过程中 Li^+ 离子通过结构紧凑的氧平面变得更加困难,需要更大的动力源.毫无疑问,在畴壁运动过程中,这些缺陷结构起着陷阱中心作用,阻碍铌酸锂晶体铁电畴反转.因此,在晶体极化过程中,必须要有足够大的外力用来克服氧平面的阻碍和 Li 空位的束缚,才能实现畴结构的反转.铌酸锂晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比越偏离化学计量组分,晶体中 Li 空位及反位 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 的缺陷结构就越多,它对极化过程中 Li^+ 离子迁移的束缚和阻碍作用就越大,畴极化所需要的外电场也就越大.因此,铌酸锂晶体中的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比浓度直接决定着晶体缺陷结构,进而影响着畴极化反转电场的大小.对于近化学计量比铌酸锂晶体,由于提高了晶体中锂离子浓度,使 Li^+ 离子占据了正

常的 Li 位上,从而把原来占据 Li 位的反位 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 赶回到 Nb 位,大大降低了晶体缺陷浓度,使得极化过程中 Li^+ 离子通过氧平面的迁移变得更容易,这样不仅可以大大降低畴极化反转电场,而且晶体缺陷结构的减小也有利于极化畴壁的平整均匀.因此,提高铌酸锂晶体的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比是制备高质量、大厚度周期畴结构光学器件的必由之路.

4 结 论

我们采用掺 K_2O 助熔剂直接拉晶法和气相输运平衡技术制备了高质量近化学计量比铌酸锂晶体,通过吸收边测量计算了上述晶体的锂含量.研究了晶体 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比对畴极化反转电场的影响,证实随着铌酸锂晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比的提高,其畴极化反转电场呈明显降低趋势.使用上述高质量近化学计量比铌酸锂晶体,在 4.0 kV/mm 大小的极化电场作用下,实现了 1.0 mm 厚铌酸锂晶体薄片的周期极化畴反转,并用 Li 空位缺陷模型对上述实验结果进行了合理的解释.我们实验结果再次证实近化学计量比铌酸锂晶体是制备周期极化准相位匹配大功率输出及快速调谐非线性光频转换器件的最佳材料之一.

-
- [1] Myers L E , Eckardt R C *et al* 1996 *Opt. Lett.* **21** 591
 [2] Britton P E , Taverner D *et al* 1998 *Opt. Lett.* **23** 582
 [3] Schiek R , Friedrich L *et al* 1999 *Optic. Lett.* **24** 1617
 [4] Gopalan V , Mitchell T E , Furukawa Y and Kitamura K 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1981
 [5] Grisard A , Lallier E , Polgar K and Peter A 2000 *Electron. Lett.* **36** 1043
 [6] Chen X J , Zhu D S *et al* 2002 *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis* **35** (in press) [in Chinese] 陈晓军、朱登松等 2002 南开大学学报 **35**]
 [7] Wohlecke M , Corradi G , Betzler K 1996 *Appl. Phys.* **B63** 323
 [8] Kovacs L , Wohlecke M , Jovanovic A *et al* 1991 *J. Phys. Chem. Solids* **52** 797
 [9] Rauber 1978 *Chemistry and physics of lithium niobate*. In : current topics in materials Science , Vol. 1 edited by Kaldis(North-Holland , Amsterdam. 1978) , p481
 [10] Byer R L 1997 *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.* **6** 549
 [11] Iyi N , Kitamura K *et al* 1992 *J. Solid State Chem.* **101** 340
 [12] Kong Y F , Xu J J *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4410

Study on periodical poling domain reversal characteristics of near-stoichiometric LiNbO_3 crystals*

Yao Jiang-Hong¹⁾ Chen Ya-Hui¹⁾ Xu Jing-Jun¹⁾ Zhang Guang-Yin¹⁾ Zhu Sheng-Xing²⁾

¹⁾ (Photonics Research Center , College of Physics Science , Nankai University , Tianjin 300071 ,China)

²⁾ (Department of Electronic Engineering , Chongqing Sanxia College , Chongqing 404000 ,China)

(Received 1 June 2001 ; revised manuscript received 26 July 2001)

ABSTRACT

The domain reversal characteristics of near-stoichiometric LiNbO_3 single crystals , which were prepared by the Czochralski method with K_2O flux and the vapor transport equilibration , were investigated. The results show that the switch field for 180° ferroelectric domain reversal in the near-stoichiometric LiNbO_3 crystal decreases with [Li] [Nb] ratio. We successfully achieved 180° domain reversal in the near-stoichiometric LiNbO_3 samples of 1.0 mm thickness by using a 4.0 kV/mm switch field. A preliminary explanation for experimental results is given based on the Li-site vacancy point defect model.

Keywords : near-stoichiometric LiNbO_3 , domain reversal , periodical poling

PACC : 8110 4265 4270

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69825108) , by the Trans-Century Training Program Foundation for Talents from the State Education Commission of China (Grant No. 69825108) and by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1999033003).