

周期性极化铌酸锂的微区拉曼及荧光研究^{*}

张 耘[†]

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)
(2009 年 9 月 2 日收到; 2009 年 11 月 24 日收到修改稿)

通过对周期性极化铌酸锂(periodically poled lithium niobate, PPLN)的微区拉曼和荧光研究,发现小极化子荧光在反反转畴与非反转畴呈现不同强度,同时在畴分界壁观察到拉曼禁止谱线. 提出一种能够呈现极化光畴图像的非损伤方法,并进一步探讨反向极化过程的机理.

关键词: 周期性极化铌酸锂, 微区拉曼, 极化子荧光
PACC: 4265, 8140T, 3320F, 3250

1. 引 言

铌酸锂晶体由于其良好的电光、声光和非线性性质而被广泛研究. 自从 Armstrong 等^[1]提出准相位匹配(QPM)能有效地实现频率转换以来,为实现 QPM,学界对周期性极化结构进行了大量的研究工作. 2002 年姚江宏等实现了 1.0 mm 厚度的周期极化畴反转^[2]. 2006 年闫卫国等制备了掺镁铌酸锂亚微米畴结构^[3]. 同时学术界提出了许多不同的技术来显示结构图像,以达到控制这些结构的目的. 利用氢氟酸刻蚀是一种使用广泛的方法但却是破坏性的^[4]. 目前其他一些非破坏性显示周期性极化结构的方法是基于 X 光衍射^[5], 近场或远场的二次谐波成像^[6], 电子发射显微镜^[7]或利用极化光传播配置^[8].

提出一种基于拉曼散射和极化子荧光的方法. 该方法利用配备共焦装置的微区拉曼光谱仪,精度略低于微米数量级. 极化子荧光明显地描述了不同电子分布区域的情况,其结果正好与极化结构符合. 而拉曼谱则显示了结构分界壁的空间电荷场.

2. 实 验

2.1. 实验样品

PPLN 样品是对铌酸锂晶片施加外电场极化制作的. 直径 1 英寸,厚 500 μm, Z 切同成分 LiNbO₃

晶片,通过光刻在 Z⁺ 面上形成 20 μm 宽周期性光栅分布,其中宽 10 μm 的部分分布着厚 1.3 μm 光阻绝缘胶,另外 10 μm 宽的部分裸露. Z⁺ 面利用饱和 LiCl 溶液而 Z⁻ 面利用医用导电凝胶作为导电电极. 然后用 22.14 × 10⁶ V/m⁻¹ 电场极化. 图 1 显示极化电流、电压波形. 图 2 为氢氟酸刻蚀后的样品图片, X, Y, Z 为晶轴方向.

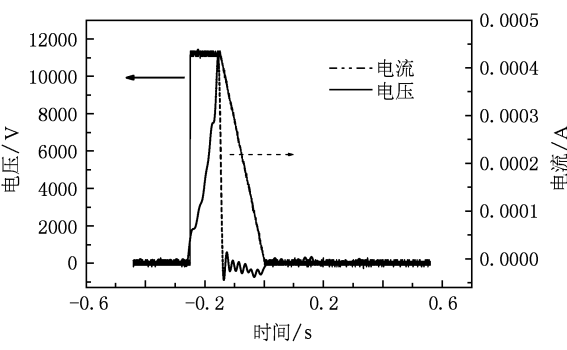


图 1 极化电压、极化电流波形

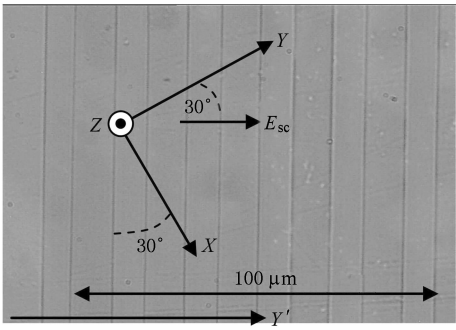


图 2 PPLN 样品在纯氢氟酸中刻蚀 10 min 后, Z⁺ 面照片

^{*} 重庆市科委自然科学基金(批准号: CSTC2005BB4047)资助的课题.
[†] E-mail: yzhang@swu.edu.cn

2.2. 实验结果

利用微区拉曼光谱仪 (Labram010, Jobin-Yvon) 对 PPLN 进行了扫描研究, 光谱仪配有 15 mW 的 He-Ne 激光源、共焦显微镜、CCD、微米电动平移台. 共焦显微系统是利用在物镜像平面上放置的微小光阑收集来自于样品更小区域的信号光. 选择 $\times 100$ 物镜和直径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 光阑, 腰斑直径 $1\text{ }\mu\text{m}$, 可以确定观察区域直径、深度均为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ (激发光波长为 633 nm 时). 入射到样品的光功率为 10 mW . 记录的拉曼、荧光谱延续到 1000 nm (5800 cm^{-1} 对于 633 nm 激发). 选用 1800 grooves/mm 光栅, 光谱仪分辨率为 0.1 nm ($1\text{--}2\text{ cm}^{-1}$). 光极化模式为 $z[yx]z$. 对样品表面扫描步长为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 而每个点信号光收集时间为 2 s . 计入平移台移动时间, 每点扫描总时间小于 8 s , 因此对 PPLN 样品扫描每毫米用时约 2 h .

图 3 为一宽波段荧光信号, 其波长范围为 $700\text{--}950\text{ nm}$. 两条曲线分别为反转畴和非反转畴的荧光信号. 这一波段荧光信号归因于小极化子^[9], 即 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$. 小极化子荧光信号通常远宽于拉曼峰. 图 4 为 PPLN 样品不同极化畴内小极化子荧光强度的变化. 可以看出, 荧光强度变化存在的周期性同于样品的极化结构周期 ($20\text{ }\mu\text{m}$), 荧光在非反转畴较强而在反转畴较弱. 尽管差别不大 (约 15%), 由于荧光信号强, 因此具有较高的测量精度约 0.5% .

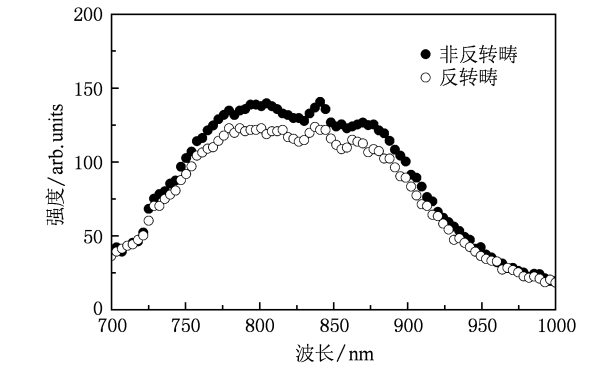


图 3 反转畴与非反转畴小极化子荧光信号, 其波长位于 $700\text{--}950\text{ nm}$

对表面的扫描还包含了拉曼谱, 同样给出了有趣的结果. 图 5 显示, 在拉曼谱线 576 cm^{-1} 附近出现一条位于 613 cm^{-1} 的谱线, 而在实验所用的光极化模式下此谱线通常是禁止的. 而且该禁止谱线仅出现在两相反畴分界壁及附近. 研究发现, 这条谱线在光照下缓慢增强 (图 6 为较长时间激光照射后

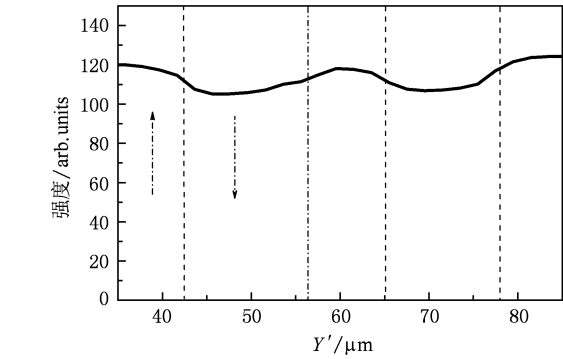


图 4 穿过 PPLN 样品的各极化畴, 进行小极化子荧光强度扫描的结果 (强度为从 700 到 950 nm 的积分)

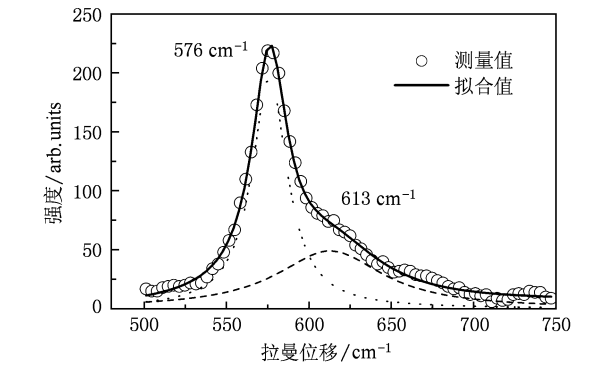


图 5 在畴壁附近拉曼普线, 以及出现于 613 cm^{-1} 的拉曼禁止谱线

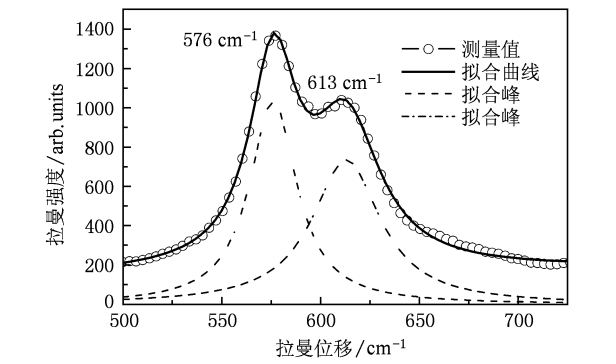


图 6 经过较长时间激光照射后, 谱线 613 cm^{-1} 明显增强的谱线). 在离开畴分界壁约 $2\text{ }\mu\text{m}$, 谱线强度急剧下降至消失 (见图 7).

3. 讨 论

在铌酸锂晶体中小极化子为异位铌离子俘获一个电子而形成的本征缺陷 ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$)^[10]. 在禁带中, 缺陷能级中陷落的剩余电子总数定义了晶体化学

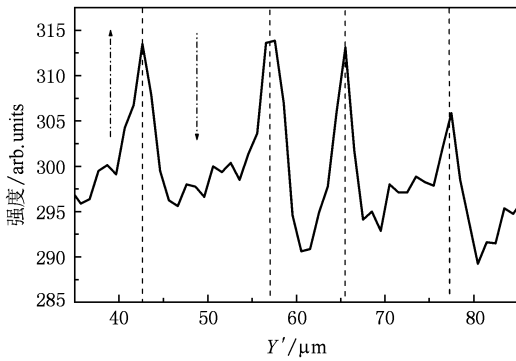


图7 对 PPLN 样品的扫描. 离开畴壁谱线 613 cm^{-1} 的强度下降至消失(向下的箭头表反转畴)

还原程度. 在名义上的纯铌酸锂晶体(化学剂量比铌酸锂除外)几乎所有剩余电子都陷落于异位铌离子结构. 室温及以下这些电子几乎是成对陷落的, 形成双极化子 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ (一对电子约束沿 z 轴的两个相邻的铌离子). 生长态(as-grow)的晶体具有中等浓度的双极化子(可能略少于 10^{17} cm^{-3}), 而小极化子的浓度被认为要低好几个数量级(处于热平衡态, 黑暗情况). 观察到明亮的小极化子荧光(见图3), 说明在可见光波段, 双极化子由于光照容易被光离解. 尽管双极化子的吸收中心位于约 500 nm , 红光照射下光离解仍然相当显著^[10]. 由于复合过程非常缓慢, 全离解所需的阈值并不高, 在 514 nm 时为 几 kW/m^2 ^[11], 在 633 nm 很可能不超过 10 kW/m^2 . 在我们的实验中, 入射光强度为 1 GW/m^2 . 很明显所有的双极化子被光离解为小极化子. 另一方面, 由小极化子为中心的二次吸收(荧光的原因)未达到饱和, 实验中荧光强度与入射光强度成线性关系(预期 633 nm 处的吸收饱和需要 $5\text{—}10\text{ GW/m}^2$). 因此图4中给出的荧光强度可以认为直接反映了每个点双极化子处于黑暗态的浓度.

反向畴中双极化子浓度微弱降低的原因还不清楚. 在施加电脉冲过程中, 翻转区通常在电极边缘成核, 然后向其下方扩展到底部而达到最后稳定^[12]. 尽管此过程相当快, 可以认为移动的分界壁扫过他们前面的的双极化子, 这样形成了反转区与非翻转区的此消彼涨.

无论实际的机理如何, 小极化子荧光扫描揭示出的不均匀性对元件运行是有影响的. 由于交替变化的极化区域的还原程度(或费米能级)不完全相同, 可以认为非线性系数对于不同极化区可能有微小的不同, 因而改变准相位匹配状态. 极化过程后

的热退火能够修复还原电均匀分布, 并增强 QPM 结构的非线性效应^[10].

相邻畴域还原程度的轻微不同还有另一个结果: 分界壁表现出与半导体节类似的情况(如图8), 在分界壁附近建立起空间电荷分布. 然而, 从小极化子荧光扫描对比度初略估计, 该处空间电荷场应该是很弱的. 在双极化子分裂温度(据文献^[10]约 450 K)以下, 费米能级位置能够从双极化子浓度确定 $E_F(T) \approx E_0 + \frac{1}{2}k_B T \times (\ln N_B + C)$, 其中 N_B 为双极化子的暗浓度, E_0 由极化子分裂和激发而在禁带中形成的能级, C 只决定于异位铌离子浓度的常数. 因此从反转畴到非反转畴的势垒等于 $\frac{1}{2}k_B T (\ln(N_B^+/N_B^-))$. 因为在我们的样品中 $N_B^+/N_B^- < 1.16$ (通过图4), 势垒高度在室温下小于 2 meV . 尽管势垒宽度仅 $0.1\text{ }\mu\text{m}$, 但对应的空间电荷场不超过 20 kV/m (通过对拉曼谱无影响知道).

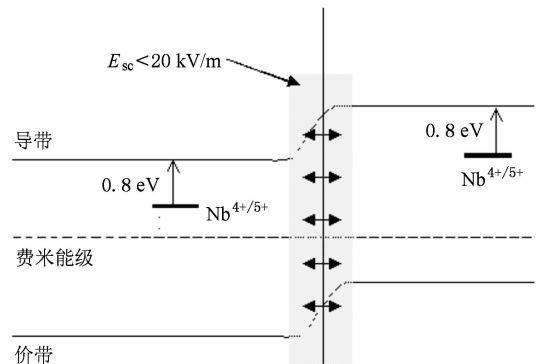


图8 暗环境下畴分界壁出现的弱空间电荷场

由于在畴分界壁观察到的拉曼禁止谱对光照时间敏感, 它很可能与光伏打效应(PV)有关. 图9给出一种可能的解释. 光照区域产生的 PV 电流主要沿 Z 轴方向(该配置下的有效 PV 系数为 β_{31}). 当光束聚焦于畴分界壁中心, 壁两边形成反向流动的 PV 电流. 电荷穿过腰斑分别上下移动, 在距离腰斑几微米堆积, 形成垂直于分界壁的强空间电荷场. 这样空间电荷场(E_{sc})在局部(分界壁)与光场叠加, 出现与正常拉曼模式不同的混合对称的准模式^[13]. 强空间电荷场情况下, 该准模式可表达为 $\omega_{To}^2 = \omega_{A_1(To)}^2 \sin^2 \theta + \omega_{E(To)}^2 \cos^2 \theta$. 其中 $\omega_{A_1(To)}$, $\omega_{E(To)}$ 为正常模式频率(在该处分别为 634 和 609 cm^{-1}), θ 为空间电荷场 E_{sc} 与晶体轴 Y 夹角(见图2). 在实验中 $\theta = 30^\circ$, 计算可得准模式频率为 614 cm^{-1} , 与观察结果符合.

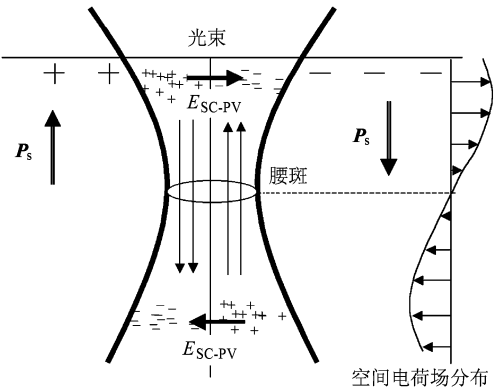


图9 光束照射下畴分界壁形成的光伏打电流和强空间电荷场

Missey 通过 X 光衍射和偏振光分析指出分界壁产生永久应力^[5]. 这些应力也能够导致产生禁止谱线. 在暗条件下, 应力极可能是产生该现象的唯一原因, 因为如我们所说, 逆畴形成所建立的电的

非均匀性, 事实上不能形成强空间电荷场. 根据我们的观察, 倘若扫描速度较快和使用适度激光强度, 以避免 PV 效应建立起强空间电荷场, 微区拉曼实验能够为确定应力位置提供依据.

4. 结 论

我们提出一种用以观察周期性极化铌酸锂的结构的新方法. 实验的分析结果不仅使我们能在无损伤的情况下观察到极化畴, 同时提供了一些极化机理的宝贵信息. 利用这些技术可以帮助理解极化机理, 也能利用它来研究退火过程对畴分界壁中应力的影响.

感谢法国 CNRS 之 LMOPS 实验室 Guilbert 和 Bourson 教授的建议讨论.

[1] Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J, Pershan P S 1962 *Phys. Review* **127** 1918

[2] Yao J H, Chen Y H, Xu J J, Zhang G Y, Zhu S X 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 192 (in Chinese)[姚江宏、陈亚辉、许京军、张光寅、朱圣星 2002 物理学报 **51** 192]

[3] Yan W G, Chen Y L, Wang D D, Guo J, Zhang G Y 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 5855 (in Chinese)[闫卫国、陈云琳、王栋栋、郭 娟、张光寅 2006 物理学报 **55** 5855]

[4] Nassau K, Levinstein H J, Loiacano G M 1965 *Appl. Phys. Lett.* **6** 228

[5] Missey M J, Russell S, Dominic V, Batchko R G, Schepler K L *Opt. Exp.* **6** 186

[6] Bozhevolnyi S I, Pedersen K, Skettrup T, Zhang X S, Belmonte M 1998 *Opt. Commun.* **152** 221

[7] Rosenfeldt A, Flörsheimer M 2001 *Applied Physics B Lasers and Optics* **73** 523

[8] Rejmánková P, Baruchel J, Moretti P, Arbore M, Fejer M, Foulon G 1998 *J. Appl. Cryst.* **31** 106

[9] Zhang Y 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 280 (in Chinese)[张 耘 2007 物理学报 **56** 280]

[10] Schirmer O F, Thiemann O, Wohlecke M 1991 *J. Phys. Chem. Solids* **52** 185

[11] Jermann F, Simon M, Böwer R, Krätzig E, Schirmer O F 1995 *Ferroelectrics* **165** 319

[12] Miller G D, 1998 *Ph. D. Thesis*, Stanford July

[13] Ridah A, Bourson P, Fontana M D, Malovichko G I 1997 *J. Phys. Condens. Matter* **9** 9687

Periodically poled lithium niobate investigated by micro-Raman spectroscopy and luminescence^{*}

Zhang Yun[†]

(*School of physical science and technology, Southwest university, Chong qing 400715, China*)

(Received 2 September 2009; revised manuscript received 24 November 2009)

Abstract

Periodically poled lithium niobate (PPLN) is investigated by micro-Raman spectrum and luminescence in a confocale microscopy configuration. It is observed that there exists a different in fluorescence strength between reversed domain and non reversed domain. And the Raman result shows that a Raman forbidden line occurs in the interface between the two domains. Results suggests a new non-destructive method to image polarisation gratings and provide important information about the mechanism involved in the polarisation reversal process.

Keywords: periodically poled lithium niobate, micro-raman, polaron luminescence

PACC: 4265, 8140T, 3320F, 3250

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. CSTC 2005BB4047).

[†] E-mail: yzhang@swu.edu.cn