

近化学计量比钽酸锂畴反转特性研究*

贾宝申¹⁾ 赵业权^{1)†} 张学锋¹⁾ 申 岩¹⁾ 何焰蓝²⁾

1) 哈尔滨工业大学航天学院, 哈尔滨 150001)

2) 国防科技大学物理系, 长沙 410073)

(2007 年 9 月 11 日收到, 2008 年 3 月 7 日收到修改稿)

采用助熔剂提拉法生长了非掺杂及掺镁近化学计量比钽酸锂晶体. 氢氟酸腐蚀晶片的金相显微镜观察结果显示, 化学计量比钽酸锂的畴结构为六边形. 利用自行研制的极化设备对晶体进行极化实验, 采用外加短脉冲极化电场, 测定了近化学计量比钽酸锂单晶的畴反转特性, 得到了完全反转的畴结构.

关键词: 近化学计量比钽酸锂, 畴结构, 矫顽场, 极化电流

PACC: 4265K, 4270Y

1. 引 言

近年来, 准相位匹配技术的迅猛发展, 给人们提供了一种理想的非线性频率转换方法. 基于准相位匹配技术的光学器件, 具有转换率高、体积小、使用方便等特点, 展现出广阔的应用前景, 极大地改变了非线性光学的发展趋势^[1]. 与其他非线性晶体相比, 周期极化晶体以其独特的准相位匹配方式可以大大提高参量放大的效率^[2]. 钽酸锂晶体以其优异的光电性能, 成为制备周期极化准相位匹配光学器件的常用材料之一. 但是一般条件下生长出来的同成分钽酸锂晶体由于存在锂空位、反位钽等固有缺陷, 致使其室温下极化电场过大(20kV/mm), 成为光频转换器件高效转换和大功率输出的主要障碍^[3]. 钽酸锂晶体的许多物理特性与其本身的 Li/Ta 有关^[4]. 化学计量比钽酸锂由于 Li/Ta 的提高, 内部缺陷的减少, 极大地降低了极化电场^[5]. 由于紫外可见光区的强光能够引起非掺杂化学计量比钽酸锂单晶的光损伤, 解决这一问题的有效途径就是在钽酸锂晶体中掺入合适浓度的 MgO, 有助于进一步提高所制备光学器件的性能^[6-9]. 本文采用自行生长的化学计量比晶体及自行研制的极化设备, 测定了不同钽酸锂单晶的极化特性, 得到了完全反转的畴结构.

2. 钽酸锂单晶生长

采用助熔剂提拉法生长晶体. 以纯度 4N 的 K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Ta_2O_5 为原料, 按 14.5 mol% : 48.25 mol% : 51.75 mol% (掺镁晶体的 MgO 含量为 4% mol. 据报道 4—5 mol% 的镁掺杂能够极大地提高晶体的抗光损伤能力^[10-12]) 的比例进行研磨混合, 装于 $\Phi 140$ mm \times 140 mm \times 0.5 mm 的铂金坩锅中, 放在马福炉中, 800℃ 预烧 4 h, 使 K_2CO_3 和 Li_2CO_3 中 CO_2 分解出去, 然后升温到 1300℃ 保温 4 h, 使之充分反应成多晶粉料. 将烧结好的多晶粉料装入坩锅中, 利用感应加热, 逐渐升高温度, 直到原料熔化, 保温 4 h, 采用控温精度为 0.1℃ 计算机温度控制系统, 利用自行开发的温度控制程序进行晶体生长. 生长晶体采用的拉速为 0.3 mm/h, 转速为 20 r/min. 生长过程约 5—6 d. 生长出的晶体尺寸约为 $\Phi 50$ mm \times 50 mm. 检测晶体居里温度为 682℃, 通过与热扩散法处理的样品比较, 可知 Li/Ta 比为 49.8/50.2.

将晶体放入极化炉中, 升温至 1300℃ 保温 10 h, 缓慢降温至 600℃ 后, 自然降温到室温, 使晶体形成完全的单畴结构. 将退火的晶体沿垂直 Z 向切割并抛光, 厚度为 1.8 mm.

* 中国工程物理研究院基金(批准号: 10676038)资助的课题.

† E-mail: zhaoyq@hit.edu.cn

3. 畴结构的实验观察

3.1. 畴结构检验及分析

钽酸锂晶体的畴结构的形状是晶体结构和内部本征缺陷分布的具体体现. 将经过研磨抛光后的晶片放入铂金皿中, 加入 $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:2$ 的溶液腐蚀, 水浴加热 1 h 后放在金相显微镜下观察, 结果如图 1、图 2 所示.

从图中可以看出, 非掺杂近化学计量比晶体的畴形状由同成分晶体的三角形^[10]大部分变为六边形, 而掺镁近化学计量比晶体的畴形状变为完全的六边形. 这是由于本征缺陷减少的原因, 同时由于本征缺陷的减少, 也能很大程度地减小晶体的矫顽场^[5].

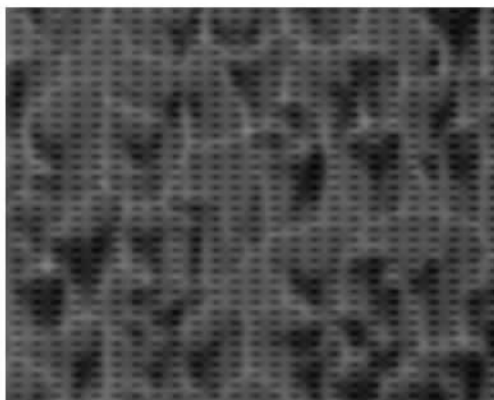


图 1 化学计量比钽酸锂畴结构

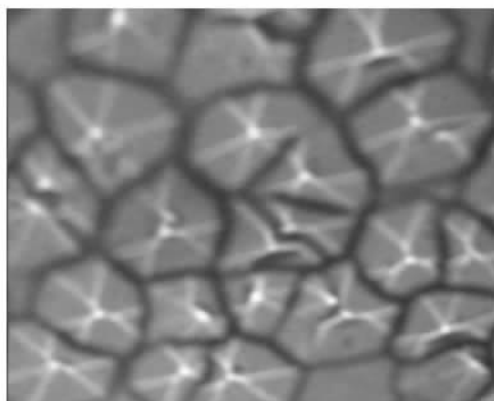


图 2 掺镁化学计量比钽酸锂畴结构

3.2. 晶体畴反转特性实验

采用自行研制的晶体极化设备, 外加短脉冲极化电场, 测定不同钽酸锂单晶的正反畴反转电压. 图 3 为自行研制的极化系统原理图.

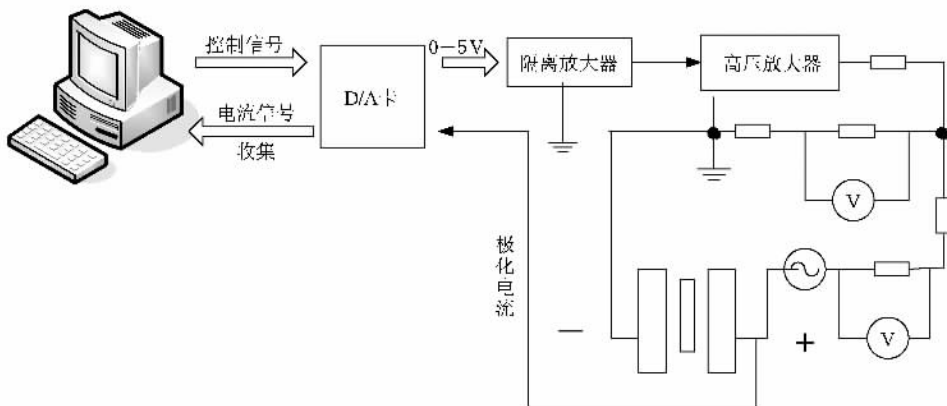


图 3 极化系统原理图

图 3 所示系统可以实现任意波形的输出, 可以产生 0—10 kV 的极化电压. D/A 卡为研华 1710 型号, 将计算机产生的数字信号转化为电压信号. 隔离放大器可以接收 D/A 卡发送的信号, 并产生 0—5 V 的电压, 进而发送给高压放大器, 并避免高压放大器产生的高压损坏 D/A 卡. 高压放大器可以对输入的电压信号线性放大 4000 倍, 从而产生 0—10 kV 高压. 系统采集电流信号的纹波为 $10 \mu\text{A}$, 没有滤波设置.

晶体畴结构反转采用室温极化的方法. 用信号发生器产生信号经高压放大后作用在晶片上, 将开始出现极化电流时对应的电场取为矫顽场. 将极化后的晶片放入 $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:2$ 的溶液中腐蚀, 水浴加热 1 h 后放在金相显微镜下观察畴结构反转情况.

4. 结果与讨论

4.1. 晶体矫顽场的测定

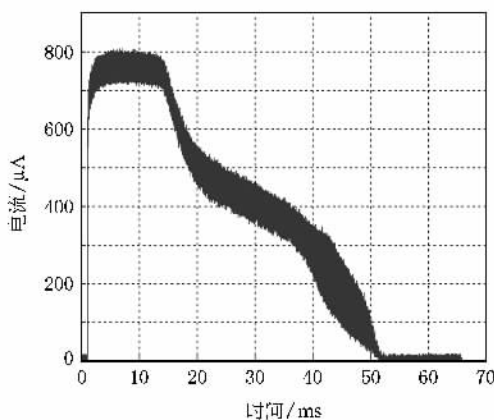
钽酸锂晶体的矫顽场是由晶体中的本征缺陷引

起的,诸如锂空位、反位钽等固有缺陷.铁电畴的反转是由离子偏离氧平面所致.离子的迁移导致正负电荷的分离,当外加极性相反的电压足够大时,晶体的自发极化就发生了反转.钽酸锂晶体为氧八面体结构,要实现铁电畴的反转, Li 离子必须通过紧束缚的氧平面移动到相邻的氧八面体空位上去^[13,14].对于同成分钽酸锂晶体来说,反位钽 $\text{Ta}_{\text{Li}}^{4+}$ 的存在使氧平面结构更加紧缩,使 Li 离子的移动变得更加困难,需要更大的动力源.近化学计量比晶体中,由于固有缺陷的大幅度减少,矫顽场会相应的降低; Mg 离子的掺入,首先取代反位钽形成 $\text{Mg}_{\text{Li}}^{+}$,造成反位钽缺陷的减少,能进一步减小晶体的矫顽场.

实验中,将单畴结构晶片的正畴面接上正电极,负畴面接上负电极,以氯化锂溶液为导电液,用如图4所示的极化装置,采用外加短脉冲极化电场,从500V开始逐渐加大极化电压,将开始出现极化电流时对应的电场取为矫顽场.然后将畴结构完全反转的晶片再一次从500V开始逐渐加大,测定晶体的反向矫顽场.经测定,非掺杂近化学计量比钽酸锂晶体的正向矫顽场3200V/mm,反向矫顽场为2500V/mm,掺镁化学计量比钽酸锂晶体的正向矫顽场为1100V/mm,反向矫顽场为760V/mm.晶体成分趋近于化学计量比和在晶体中掺入一定量的 MgO 极大地减小了晶体的矫顽场,与理论分析相符,也与文献[5,9]的报道一致.矫顽场的大幅度降低,使近化学计量比钽酸锂具备了制备周期极化准相位匹配光学器件的优势条件.

4.2. 晶体畴反转特性

钽酸锂晶体内部存在一些本征缺陷,这些缺陷存在引起晶体内部弛豫的内部电场,这些内部场在



极化反转完成后的一小段时间内存在着关键的作用,有可能使畴重新回到初始状态.另外,极化反转过程就是反转畴的成核、延伸、扩张、合并的过程^[15,16].在这些过程的不同阶段,需要的极化电压的时间、幅度都是不同的.由于成核电压已经超过了击穿电压,但成核、延伸、扩张、合并的电压较低,另外寄生在位错等缺陷处的微畴结构,会引起随机成核,使周期结构的质量变得非常差.为了消除这些微畴结构,在极化前,先加一个远高于矫顽场的电压(2000V).考虑到这些因素,设计了短时间、高频次、高电压,长时间低电压让核延伸、扩张、合并的技术方案,波形如图4所示.

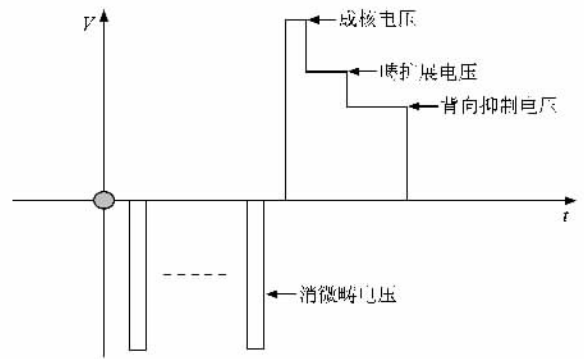


图4 极化工艺图

将单畴结构晶片的正畴面接上正电极,负畴面接上负电极,采用如图5所示的极化工艺,实现畴结构的完全反转(极化电路中无电流,正向畴反转).然后将畴结构完全反转的晶片再一次实现畴反转,恢复原来状态(反向畴反转).图5分别显示了掺镁近化学计量比钽酸锂晶体两次畴反转过程中电路中的极化电流.

从图5中可以看出两次畴结构反转极化电流的

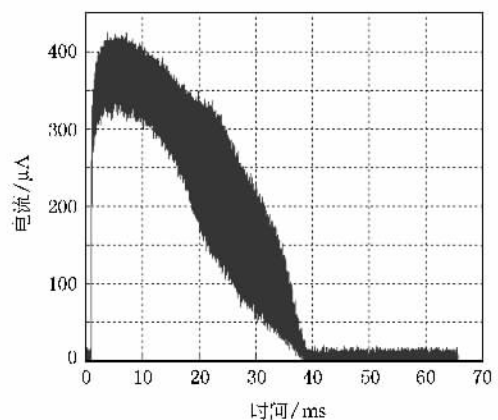


图5 掺镁化学计量比钽酸锂晶体畴反转过程极化电流

明显差异.正向畴结构反转时,电路中的电流较大,畴反转持续的时间较长,而反向时,电路中的电流较小,持续的时间较短(电路中初始和畴完全反转后的电流为纹波信号).在畴结构的反转过程中,短时间的高电压要高于矫顽场,而长时间的低电压要低于矫顽场,所以晶体的矫顽场是一个非常重要的技术参数.

图 6 显示了掺镁近化学计量比钽酸锂晶体正向畴结构反转时不同极化时间畴结构的反转情况.标号 1 畴结构为完全反转区域,依逆时针方向,以下分别为极化 40 ms, 20 ms, 10 ms 的畴结构反转情况.从图中可以看出,极化 10 ms, 20 ms, 并没有明显的差异,处于成核阶段.而极化 40 ms 时出现部分反转.由此可以得出,晶体畴反转过程中畴扩展电压的维持时间是一个重要的技术参数.

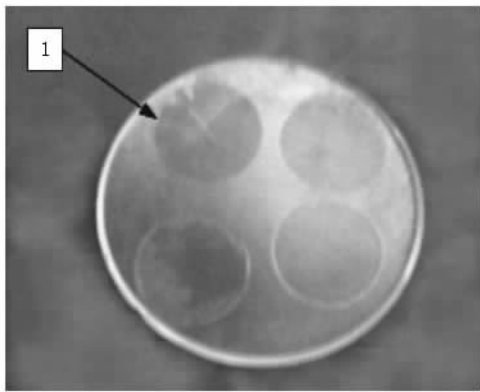


图 6 不同极化时间畴结构反转情况

由极化 40 ms 的区域可以观测到,晶体的畴反转不是同时完成的(深颜色部分为畴反转区域).在晶体的不同位置,极化反转畴生长延伸到-Z 面的时间是不同的,即使在同一块晶体上,极化时间相差可

达 10 ms.对于这种差别,可以认为是与晶体的质量(均匀性)和晶体中的缺陷分布有关.

图 7 为标号 1 极化区边缘的金相显微镜照片.可以看出,晶体形成了无结构的正畴区和有六边形结构的负畴区,得到了完全反转的畴结构.

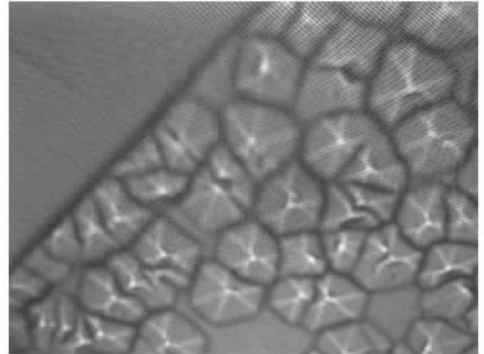


图 7 极化晶片的畴结构

图中六边形区域为负畴区,即畴反转部分.正畴区与负畴区界限分明,畴结构的大面积反转情况良好.

5. 结 论

在制备大面积畴反转化学计量比钽酸锂晶体时利用了室温外加电场极化法,针对厚度较大的晶体在实验中出现的回流现象,提出了通过在维持一定电压基础上延长极化时间的方法来抑制,并通过多脉冲极化实现了大面积区域的畴反转.本方法适用于常温下钽酸锂、铌酸锂、掺镁铌酸锂等铁电晶体,可以采取类似的方法进行大积极化,实验过程中采取的参数将有所不同.本工作为研制以钽酸锂为材料的用于高功率激光装置上光谱均匀化的大调制度准速度匹配相位调制器打下了良好的基础.

[1] Ganesamoorthy S, Nakamura M, Takekawa S, Kumaragurubaran S, Terabe K, Kitamura K 2005 *Materials Science and Engineering B* **120** 125

[2] Jiang Y L, Zhao B Z, Liang X Y, Leng Y X, Xu Z Z, Zhu S N 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2709 (in Chinese) [姜永亮、赵保真、梁晓燕、冷雨欣、徐至展、祝世宁 2007 物理学报 **56** 2709]

[3] Yao J H, Yan B W, Chen Y H 2004 *Laser Technology* **28** 141 (in Chinese) [姚江宏、颜博文、陈亚辉 2004 激光技术 **28** 141]

[4] Xue D, Kenji Kitamura 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **42** 6230

[5] Furukawa Y, Kitamura K, Niwa K *et al* 1999 *Jap. J. Appl. Phys.* **38** 1816

[6] Yu N, Kurimura S, Nomura Y *et al* 1999 *Jap. J. Appl. Phys.* **43** 1265

[7] Getman A G, Popov S V, Taylor J R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3026

[8] Yu N, Kurimura S, Nomura Y *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5134

[9] Kumaragurubaran S, Takekawa S, Nakamura M 2006 *Journal of Crystal Growth* **292** 332

[10] Pavl N, Shoji I, Taira T *et al* 2004 *Opt. Lett.* **29** 830

[11] Lin X C, Li R N, Yao A Y *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 514

[12] Zhao Y Q, Jia B S, Zhang X F 2007 *Journal of the Chinese Ceramic*

- Society* **53** 995 (in Chinese) [赵业权、贾宝申、张学锋 2007 硅酸盐学报 **35** 995]
- [13] Xue D , Betzler K , Hense H 2000 *Solid State Communications* **115** 581
- [14] Xue D F , Zhang S Y 1998 *Chem. Phys.* **226** 307
- [15] Yan W G , Chen Y L , Wang D D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5855 (in Chinese) [阎卫国、陈云琳、王栋栋 2006 物理学报 **55** 5585]
- [16] Xue D , Zhang S , Kenji Kitamura 2006 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39** 3103

Domain structure inversion characterization of near stoichiometric lithium tantalate *

Jia Bao-Shen¹⁾ Zhao Ye-Quan^{1)†} Zhang Xue-Feng¹⁾ Shen Yan¹⁾ He Yan-Lan²⁾

¹⁾ *School of Astronautics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China)*

²⁾ *Department of Science , National University of Defense technology , Changsha 410073 , China)*

(Received 11 September 2007 ; revised manuscript received 7 March 2008)

Abstract

Pure and MgO doped near stoichiometric lithium tantalate has been grown by adding flux method. The observation of the crystal wafers etched by hydrofluoric acid under metallographic microscope indicate that the domain structure of near stoichiometric lithium tantalate is hexagonal. Polarization experiments have been done by using the equipment made by ourselves. By using short-impulsed polarization electric field , several parameters , including the positive and negative direction coercive force field and polarization time were investigated. Polarization current and entirely reversed domain structure were obtained.

Keywords : near stoichiometric lithium tantalate , domain structure , coercive force field , polarization current

PACC : 4265K , 4270Y

* Project supported by the China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10676038).

† E-mail : zhaoyq@hit.edu.cn