

近化学计量比掺镁铌酸锂晶体周期极化特性研究*

姚江宏 陈亚辉 邓浩亮 陈绍林 许京军 张光寅

(南开大学物理科学学院光子学中心, 天津, 300071;

南开大学泰达学院光电子材料与器件联合中心, 天津, 300060)

摘要 采用汽相输运平衡技术制备出了高质量近化学计量比掺镁铌酸锂晶体, 系统研究了晶体中的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比含量对其畴极化电场的影响. 实验结果表明: 随着晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比的提高, 畴极化反转电场呈明显下降趋势, 使用近化学计量比掺镁铌酸锂晶体, 我们在 $3.5 \pm 0.1 \text{ kV/mm}$ 大小的外加极化电场条件下, 成功地实现了 1.0 mm 厚度的周期极化畴反转. 我们用铌酸锂晶体的缺陷模型对实验结果给出了合理的解释.

关键词 近化学计量比掺镁铌酸锂晶体, 周期极化, 准相位匹配, 畴反转.

STUDY ON PERIODICAL POLARIZATION CHARACTERISTICS OF NEAR-STOICHIOMETRIC MgO -DOPED LiNbO_3 CRYSTAL*

YAO Jiang-Hong CHEN Ya-Hui DENG Hao-Liang CHEN Shao-Lin

XU Jing-Jun ZHANG Guang-Ying

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

Optoelectronic Material & Device Center, TEDA College, Nankai University, Tianjin 300060, China)

Abstract The fine near-stoichiometric MgO -doped LiNbO_3 crystals were fabricated by the vapor transport equilibration and the dependence of the switch field on $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratio was systematically investigated. The results show that the switch field for 180° ferroelectric domain reversal in the near-stoichiometric $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ crystal decreases as $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratio increases. 180° domain reversal in the 1.0 mm near-stoichiometric $\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ samples is successfully achieved by using 3.5 kV/mm switch field. A reasonable explanation for experimental results is given, which is based on the Li-site vacancy point defect model.

Key words near-stoichiometric MgO -doped LiNbO_3 , periodical polarization, quasi-phase matched, domain reversal.

引言

近年来, 准相位匹配 (QPM) 技术的迅猛发展, 给人们提供了一种理想的非线性频转换方法. 基于 QPM 技术的光学器件, 具有转换效率高、体积小、使用方便等特点, 展现出广阔应用前景^[1,2,3]. 众所周知, 铌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. 但一般条件下生长出来的同成分铌酸锂晶体 ($[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 为 $48.5/51.5$) 存在着光折变引起的光损伤及室温下极化电场过大 (通常在 21 kV/mm 左右) 等缺点,

这已成为制约其作为光频转换器件大功率输出和快速调谐的主要障碍^[4,5].

值得注意的是最近人们关于化学计量比 ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 1$) 铌酸锂晶体优异电光性能的报道. 尤其是提高铌酸锂晶体中的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比, 能极大地降低其铁电畴的极化反转电场, 较低的极化电场无疑会使周期畴结构更完美, 有利于制作更为精细、复杂的全光微结构器件^[6,7]. 同时, 提高铌酸锂晶体中的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比, 也可以大大降低抗光损伤铌酸锂晶体的掺镁阈值, 只需少量的镁掺入就能极大地提高晶体的抗光损伤能力^[8,9]. 为此, 我们希

* 国家自然科学基金 (批准号 90101022)、国家杰出青年科学基金 (No. 69825108)、国家重点基础发展规划 (No. G1999033003) 资助项目

稿件收到日期 2002-08-21, 修改稿收到日期 2002-09-29

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 90101022), Special Funding for the Excellent Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China (No. 69825108) and the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G1999033003)

Received 2002-08-21, revised 2002-09-29

望将提高晶体的抗光损伤能力和降低畴极化电场有机结合起来,制备出更适用于红外或远红外波段的准相位匹配光学器件. 本文采用汽相输运平衡(vapor transport equilibration)技术,获得了高质量的近化学计量比掺镁铌酸锂晶体,畴极化反转实验表明,提高晶体中的 $[Li]/[Nb]$ 比,能大大地降低畴极化反转电场,改善畴制备工艺. 并从铌酸锂晶体缺陷模型理论出发,对上述实验现象和结果进行了深入探讨.

1 实验方法

实验中所用近化学计量比掺镁铌酸锂晶体是采用汽相输运平衡技术,在富锂的气氛中对掺杂浓度为 2mol. % 的掺镁铌酸锂晶体薄片进行锂扩散,提高晶体中的锂含量,并使锂、铌及掺杂镁元素的分布趋于均匀化,我们选择处理时间分别为 90h 和 150h. 通过对吸收边位置的测量,观察了锂扩散结果,铌酸锂晶体吸收谱的测量是在 Shimadzu 紫外-可见分光光谱仪上完成的.

周期结构畴极化反转是通过外加高压直流脉冲电场实现的. 将大小为 $10.0 \times 6.0 \times 1.0\text{mm}$ 的 C 切掺镁铌酸锂晶体双面抛光后,在晶体 C 向两面各蒸镀一层厚度为 400nm 左右的金属铝膜,采用半导体光刻工艺技术在其 +C 面制备了等间距的周期结构条纹电极,条纹周期为 $\Lambda = 20.1\mu\text{m}$. 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,正高压脉冲直接作用到晶体的 +C 表面,晶体 -C 表面接地,根据实验中不同条件的要求,脉冲电压在 2.5 ~ 8.0kV 范围内可调.

2 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. 我们知道,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^[10]. 图 1 给出了掺镁铌酸锂晶体经锂扩散处理前后的吸收谱特性,从图中可以清楚地看到,经过化学汽相平衡处理后,掺镁铌酸锂晶体的吸收边位置明显向短波方移动,化学汽相平衡处理前的掺镁铌酸锂晶体吸收边在 321nm 处($\alpha = 15\text{cm}^{-1}$),经过 90h 的锂扩散处理,晶体的吸收边已经蓝移到 310nm ($\alpha = 15\text{cm}^{-1}$),而经过 150h 锂扩散处理,吸收边又向

短波方向移动了 4nm,位于 306nm ($\alpha = 15\text{cm}^{-1}$),可见随着处理时间的延长,掺镁铌酸锂晶体的吸收边越来越向短波方向移动,表明晶体中的 $[Li]/[Nb]$ 比越来越接近化学计量组分.

在畴极化反转制备过程中,我们通过数字示波器来确定最佳级化畴反转电场的大小. 实验结果表明,在相同的极化实验条件下,随着掺镁铌酸锂晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比的增加,其畴极化反转电场呈明显下降趋势. 对于同样厚度(1.0mm)的掺镁铌酸锂晶体薄片,经过 90h 锂扩散处理后,畴极化反转电场只有 $6.0 \pm 0.1\text{kV/mm}$ 左右,而随着晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比进一步提高,经过 150h 锂扩散处理后,其畴极化反转电场降至 $3.5 \pm 0.1\text{kV/mm}$ 左右,已远远低于未处理前的畴极化反转电场(21kV/mm 左右),近化学计量比掺镁晶体的畴极化反转电场只有同成分掺镁晶体的 1/3 到 1/6 左右,由此可见铌酸锂晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比含量对其畴极化反转电场影响非常强烈,这同以前我们在纯铌酸锂晶体中观测到结果是一致的^[7,11]. 更令人振奋的是掺镁铌酸锂晶体经化学计量处理后,其畴极化反转电场要比纯铌酸锂晶体的低一些,无疑这更有利于准相位匹配微结构加工与制备.

在铌酸锂晶体铁电畴极化反转过程中,输运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 的积分来决定,即 $Q = \int i dt$,而自发极化强度由 $P_s = Q/2A$ 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,我们计算了上述近化学计量比掺镁铌酸锂晶体的自发极化强度,经锂扩散处理 90h,晶体的自发极化强度 $P_s = 64\mu\text{C}/\text{cm}^2$,锂扩散处理 150h,晶体的自

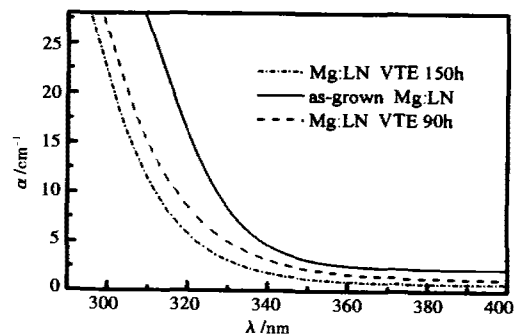


图 1 掺镁铌酸锂晶体经 VTE 处理前后吸收谱
Fig. 1 Absorption spectra of z-cut as-grown and VTE Mg:LN

发极化强度 P_s 减小到 $58\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 大大低于未处理前的晶体自发极化强度 $P_s = 72\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 表一我们详细列出了锂扩散处理前后掺镁铈酸锂晶体的主要实验参数结果.

表 1 掺镁铈酸锂晶体锂扩散处理前后主要实验参数比较
Table 1 Comparison of the main parameters between near-stoichiometric Mg:LN and congruent Mg:LN

| | 样品 A | 样品 B | 样品 C |
|--|---------------|---------------|------|
| VTE 处理时间(h) | 90 | 150 | 0 |
| 极化电场(kV/mm) | 6.0 ± 0.2 | 3.5 ± 0.2 | 21 |
| 自发极化强度 $P_s(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ | 64 ± 4 | 58 ± 4 | 72 |

图 2 给出了 150h 锂扩散处理后的近化学计量比掺镁铈酸锂晶体的极化电场与极化时间以及极化电流之间的关系曲线, 这里所说的畴极化反转时间是指晶体铁电畴完全反转所需的时间. 从图中我们可以清楚看到提高极化电场, 可大大减小畴极化反转时间; 而随极化电场的提高, 流过晶体的极化电流也随之增大. 在晶体极化过程中, 极化电场、极化电流以及极化时间之间是互相影响和制约的. 要想制备高质量的周期畴结构, 必须合理控制极化电场和时间, 为此我们研究了上述晶体的畴极化反转生长过程. 将经极化处理过的晶化, 放入加热到 100°C 的氢氟酸和硝酸(按 1:2 混合)的腐蚀液中腐蚀 5min, 在光学显微镜下观察畴极化生长情况. 图 3 为该晶体极化后的 $\pm\text{C}$ 表面周期畴结构腐蚀图. 从

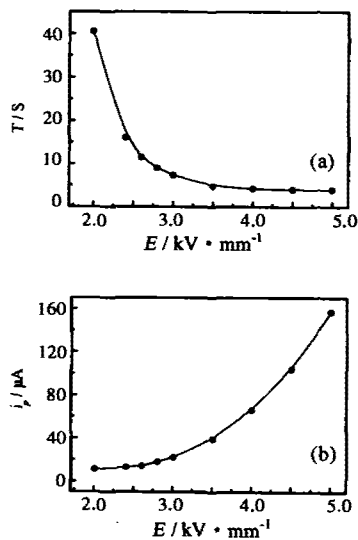


图 2 (a)极化电场与极化时间关系曲线(b)极化电场与极化电流关系曲线

Fig. 2 (a)The switching time as a function of applied field (b)The polarized current as a function of applied field

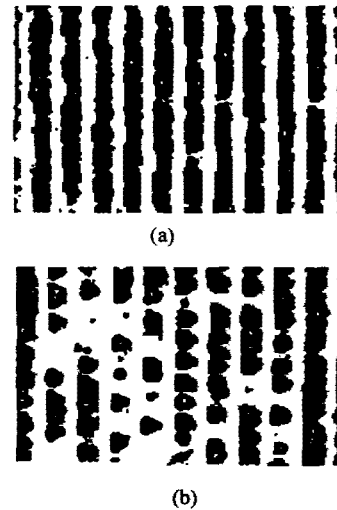


图 3 近化学计量比掺镁铈酸锂晶体周期极化畴结构示意图. (a) +C 面 (b) -C 面

Fig. 3 Domain structures of periodical polarized in near-stoichiometric Mg:LN crystal. (a) +C surface (b) -C surface

图上可以明显地看出, 晶体 +C 面有非常明显的周期性畴反转结构, 而晶体的 -C 面铁电畴只是部分反转, 并没有连成完整周期. 反转畴首先是在晶体的 +C 面成核, 在极化电场的作用下向 -C 面生长延伸, 直至最后到达 -C 面结束, 即畴的极化反转过程是从晶体 +C 面(正畴)向 -C 面(负畴)进行, 这同我们以前在纯铈酸锂晶体畴极化反转观测到结果是一致的^[7]. 晶体畴的反转生长不是在整个电极上同时完成的, 而是一条一条从正畴端向负畴端进行的, 在晶体不同位置, 极化反转畴生长延伸到 -C 面的时间是不同的, 即使在同一块晶体上, 极化时间最大差可达 1 ~ 2s, 对于这种差别, 我们认为这与晶体的质量以及晶体中缺陷有关. 有周期极化过程中, 极化反转畴在外电场的的作用下, 不仅存在着从 +C 面向 -C 面的纵向生长运动, 同时也存在着极化畴的横向生长运动, 极化畴的横向扩展运动速率要远小于纵向运动速率, 并且在时间上也滞后于纵向运动. 图 4 为我们观测到的随极化时间增加极化反转畴横向扩展变化的情况, 晶体极化初期, 极化畴在外电场作用下, 主要以纵向运动为主, 随着极化时间的延长, 极化畴横向运动结果显示出来, 当极化时间加大到 30s 时, 我们已看到极化畴已经横向扩展得很厉害, 在晶体的 +C 面大多数极化畴之间已经相通, 晶体的周期畴结构已被破坏. 这就要求我们在周期极化制备过程中必须充分考虑极化反转畴的纵向和

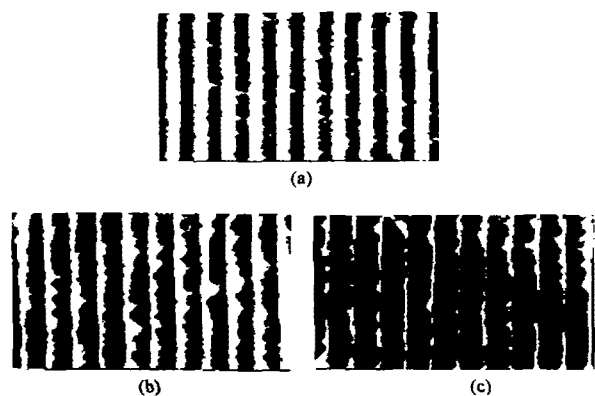


图4 近化学计量比掺镁铌酸锂晶体周期极化畴结构随极化时间变化示意图(a)5s, (b)10s, (c)30s

Fig.4 Domain structures of periodical polarized in near-stoichiometric Mg:LN crystal with a field duration time of (a)5s, (b)10s, (c)30s

横向运动规律,极化时间太短,会造成晶体铁电畴极化不完全;而极化时间过长,极化畴的横向扩展太大,造成周期畴结构的破坏,无法用于准相位匹配频转换技术.因此,合理控制周期极化的电场大小以及所加脉冲间隔和脉冲时间,是制备高质量周期极化铌酸锂晶体光学器件的关键.

近化学计量比铌酸锂晶体中的掺 Mg 浓度和 $[Li]/[Nb]$ 比对晶体抗光损伤能力以及畴极化反转电场的影响机理,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^[12],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,在同成分晶体中存在着大约 4mol.% Li 空位缺陷和大约 1mol% 反位铌缺陷(铌占锂位 Nb_{Li}^{4+}).同时铌酸锂晶体中不可避免地存在着 Fe^{2+}/Fe^{3+} 等光折变敏感中心,它存在于 Li 位上,这些 Fe 离子作为电子施主中心引起光折变效应产生.如在晶体中引入 Mg 掺杂离子,可驱赶反位铌 Nb_{Li}^{4+} 回至 Nb 位,导致晶体光电导的增大,光折变效应的减弱,使光感应散射光强的阈值大大提高,这就是掺镁铌酸锂晶体具有抗光损伤效应的主要原因.在极化畴生长运动过程中,由于大量 Li 空位不可避免会束缚 Li^+ 离子的移动行为,同时晶体中反位铌 Nb_{Li}^{4+} 与其附近氧平面上的氧离子形成较强的共价键,这会造成的氧平面结构紧缩.毫无疑问,这些缺陷结构起着陷阱中心作用,阻碍铌酸锂晶体铁电畴极化反转,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 $[Li]/[Nb]$ 比越偏离化学计量组分,晶体中 Li 空位及反位铌 Nb_{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.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 Nb_{Li}^{4+} 赶回到了 Nb 位,大大降低了晶体缺陷浓度,不仅使得极化过程中 Li^+ 离子的迁移和移动变得更容易,极大地降低极化反转电场,有利于极化畴壁的平整均匀;同时由于晶体缺陷浓度的减低,使得掺入少量的 Mg 离子就可将反位铌 Nb_{Li}^{4+} 赶回至 Nb 位,达到掺杂浓度阈值,也大大提高了晶体的抗光损伤能力.因此,提高铌酸锂晶体的 $[Li]/[Nb]$ 比是制备高质量准相位匹配周期畴结构光学器件的必由之路.

3 结论

我们采用汽相输运平衡技术,通过锂扩散,制备了高质量近化学计量比掺镁铌酸锂晶体,通过对吸收边蓝移现象的观测,确定了铌酸锂晶体中锂含量的变化.系统研究了晶体 $[Li]/[Nb]$ 比变化对畴极化反转电场的影响,证实随着掺镁铌酸锂晶体中 $[Li]/[Nb]$ 比的提高,极化反转电场呈明显降低趋势.使用上述高质量近代学计量比掺镁铌酸锂晶体,在 3.5kV/mm 大小的极化电场作用下,能够很方便地实现 1.0mm 厚晶体薄片的周期极化畴反转,同时对该晶体的极化反转畴生长和运动情况进行了详细讨论,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掺镁铌酸锂晶体是制备周期极化准相位匹配大功率红外参量振荡频率转换器件的最佳材料之一.

REFERENCES

- [1] Meers L E, Eckardt R C, Fejer M M, et al. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled $LiNbO_3$. *J. Opt. Am. B*, 1995, **12**: 2102—2116
- [2] Byer R L. Quasi-phases-matched nonlinear interactions and devices. *J. Nonlinear Opt. & Materials*, 1997, **6**: 549—592
- [3] Bisson S E, Armstrong K M, Kulp T J, et al. Broadly tunable, mode-hop-tuned cw optical parametric oscillator based on periodically poled lithium niobate. *Appl. Opt.*, 2001, **40**: 6049—6053
- [4] Wen Jin-ke, Wang Liang, Tang Yan-sheng, et al. En-

- hanced resistance to photorefraction and photovoltaic effect in Li-rich $\text{LiNb}_3\text{:Mg}$ crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53** (4): 260—262
- [5] Capmany J, Montoya E, Bermudez V, *et al.* Self-frequency doubling in Yb^{3+} doped periodically poled $\text{LiNbO}_3\text{:MgO}$ bulk crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(11): 1374—1376
- [6] Gopalan V, Mitchell T E, Furukawa Y, *et al.* The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO_3 crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 1981—1983
- [7] YAO Jiang-Hong, XU Jiang-Jun, ZHANG Guang-yin, *et al.* Domain reversal characteristics of near-stoichiometric LiNbO_3 crystals. *Chin. Phys. Lett.*, 2000, **17**: 513—514
- [8] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S, *et al.* Stoichiometric Mg: LiNbO_3 as an effective material for nonlinear optical. *Opt. Lett.*, 1998, **23**: 1892—1894
- [9] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S, *et al.* Photorefraction in LiNbO_3 as a function of $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ and MgO concentrations. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 2494—2496
- [10] Wohlecke M, Corradi G, Betzler K, *et al.* Optical methods to characterize the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals. *Appl. Phys. B.*, 1996, **63**: 323—330
- [11] YAO Jiang-Hong, CHEN Ya-Hui, XU Jing-Jun, *et al.* Study on periodically poling domain reversal characteristics of near-stoichiometric LiNbO_3 crystals. *Acta Physica Sinica* (姚江宏, 陈亚辉, 许京军, 等. 近化学计量比铌酸锂晶体周期极化畴反转特性研究. *物理学报*), 2002, **51**(1): 192—196
- [12] Iyi N, Kitamura K, Izumi F, *et al.* Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *J. Solid State Chem.*, 1992, **101**: 340—352