

晶体温度对飞秒激光诱导铁电畴反转过程的影响研究

徐天翔^{1,2}, 王 森^{1,2}, 林锦阳^{1,2}, 赵如薇^{1,2}, 徐铁峰^{1,2,3}, 盛 艳^{1,2*}

- (1. 宁波大学 高等技术研究院 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211;
2. 先进红外光电材料及器件浙江省工程研究中心, 浙江 宁波 315211;
3. 宁波海洋研究院, 浙江 宁波 315832)

摘要: 近红外飞秒激光诱导铁电畴反转技术是三维非线性光子晶体制备领域的重要手段, 基于其制备的样品已在光学频率变换和非线性波前整形领域取得了一系列重要研究成果。目前, 已报道的激光诱导铁电畴反转过程均在常温下进行, 然而铁电体在升温时会逐步趋近居里点, 其矫顽场等与铁电畴反转特性相关的物理性质均会随温度升高而发生改变, 但目前关于温度对飞秒激光诱导铁电畴反转过程的影响规律尚不明确。本文选取居里温度约 70°C 的铌酸锶钡铁电晶体作为加工基质, 在温度 25–65°C 下利用近红外飞秒激光诱导了反转铁电畴结构, 通过观测结构的二次谐波光场分布推测铁电畴反转情况, 获得了不同温度下畴反转所需的激光阈值功率, 并对影响规律的产生原因进行了推测。

关键词: 飞秒激光加工; 铁电畴反转; 非线性光子晶体; 准相位匹配
中图分类号: O437

Influence of crystal temperature on femtosecond laser induced ferroelectric domain inversion process

XU Tian-xiang^{1,2}, WANG Sen^{1,2}, LIN Jin-yang^{1,2}, ZHAO Ru-wei^{1,2}, XU Tie-feng^{1,2,3}, SHENG Yan^{1,2*}

- (1. Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
2. Engineering Research Center for Advanced Infrared Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
3. Ningbo Institute of Oceanography, Ningbo 315832, China)

Abstract: The near-infrared femtosecond laser induced ferroelectric domain inversion is an important method in 3D nonlinear photonic crystal fabrication. Using structures produced by this technique, a series of attractive results have been achieved in optical frequency conversion and nonlinear wavefront shaping. At present, the reported laser induced domain inversion were all implemented at room temperature. For ferroelectric crystals, it would reach the Curie point during heating, and many characterizations such as coercive field which relate to domain inversion may change seriously. However, the effect of crystal temperature on femtosecond laser induced domain inversion is undefined. In this work, the strontium barium niobate ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NbO}_3$) ferroelectric crystal with the Curie point of about 70–80°C depends on component proportion of Sr and Ba was used for domain inversion. Direct near-infrared femtosecond laser writing was implemented at the temperature of 25–65°C. The domain inversion condition was judged based on the second-harmonic pattern in far field. The variation tendency of threshold laser power for domain inversion depends on temperature was tested and possible reason was predicted.

Key words: femtosecond laser processing, ferroelectric domain inversion, nonlinear photonic crystals, quasi-phase match

基金项目: 国家自然科学基金(62275136, 12274248); 浙江省自然科学基金(LY22F050009), 宁波大学王宽诚基金。

Foundation items: This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 62275136, 12274248), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY22F050009), and the K C Wong Magna Fund of Ningbo University.

作者简介 (Biography): 徐天翔, 1991 年生, 男, 宁波大学高等技术研究院副研究员, 博士, 主要研究领域为非线性光学、激光微纳加工。E-mail: xutianxiang@nbu.edu.cn

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: shengyan@nbu.edu.cn

PACS:

引言

非线性光子晶体是非线性光学领域的重要材料,其内部二阶非线性光学系数呈周期分布且折射率均匀,可提供倒格矢实现准相位匹配过程,在光学频率变换、非线性波前调制和集成光子芯片等领域具有重要研究价值和应用前景^[1]。在实验及实际应用中,利用铁电晶体中 180° 畴壁两侧二阶非线性系数符号相反的性质,非线性光子晶体往往是具有反向平行铁电畴结构的铁电晶体材料^[2]。根据铁电畴的空间分布情况进行区分,非线性光子晶体可分为一维、二维和三维三种^[3],其中三维非线性光子晶体可为非线性光学过程提供最丰富的调制自由度,已在光学频率变换及波前整形领域取得了一系列代表性研究成果^[4-10]。

在铁电晶体中制备反转畴结构的常用方法是电场极化法,利用其加工的非线性光子晶体已在商业激光器中获得应用。然而,电场极化技术无法在材料深度方向上实现铁电畴调控,因此不能用于制备三维非线性光子晶体。2018年,三维非线性光子晶体通过飞秒激光直写法制备成功^[4,5],该方法无需图案化电极及高压电源,具有操作简单、安全性高等技术优势,很快即发展为重要的非线性光子晶体制备技术。目前,通过飞秒激光直写制备三维非线性光子晶体有三维铁电畴反转^[4]及二阶非线性系数($\chi^{(2)}$)擦除^[5]两个主要技术路线,其中三维铁电畴反转理论上可实现的光学频率变换效率更高,因为铁电畴反转带来的是二阶非线性系数符号的改变,对应更高的傅里叶变换系数; $\chi^{(2)}$ 擦除法可在常用材料中实现三维非线性光子晶体的制备^[11],但材料改性带来的光反射和散射损耗会增加^[3]。近期,激光诱导三维铁电结构领域取得了重大突破,实现了纳米级的非线性光子晶体结构及高密度非线性全息图^[12,13],证明飞秒激光直写铁电晶体是目前三维非线性光子晶体制备领域的最优方法,研究和应用价值显著。

对于铁电晶体而言,其铁电性质具有极强的温度相关性,例如:铁电晶体存在居里温度,当晶体温度高于此温度时呈现顺电相,低于该温度时为铁电相。当晶体由铁电相升温至接近居里温度,其铁电性质将发生剧烈变化,自发极化强度逐渐减弱^[14]。因此,温度是铁电畴加工中的重要参数,利用电场

极化制备反转铁电畴的过程中也常通过升高晶体温度进行辅助加工。然而,目前报道的激光诱导铁电畴反转均在室温下进行,温度对光致铁电畴反转过程的影响规律尚不明确。

本文研究了铌酸锶钡铁电晶体中温度对飞秒激光诱导铁电畴反转过程的影响,主要探索了实现铁电畴反转所需激光功率阈值随温度的变化关系。结果表明,铌酸锶钡铁电畴反转所需激光功率随温度上升而升高,单纯通过升温接近居里点的方法并不能促进铌酸锶钡晶体铁电畴反转。本文的实验过程及结论是对目前飞秒激光诱导铁电畴反转相关研究的重要补充,可为进一步优化激光直写反转铁电畴结构的制备方法、加工高质量非线性光子晶体提供参考。

1 实验过程

飞秒激光诱导铁电畴反转的实验过程利用相干公司 Chameleon Ultra II 钛宝石激光器作为加工光源(工作波长 680–1080 nm、脉宽 180 fs、重复频率 76 MHz)。激光直写装置如图 1 所示,激光首先经过电控机械快门控制光路开闭,然后经过偏振片和半波片组合控制照射晶体的激光功率;通过放大倍率为 50 倍(数值孔径 0.65)的显微物镜将激光聚焦在铁电晶体表面或内部。为方便在激光直写过程中控制晶体温度,采用加热控温装置,可在室温至 200℃ 范围内对晶体温度进行控制,控制精度为 0.5℃;为便于激光加工及实时观测,控温装置中心有直径为 2.5 mm 的小孔,加工时将晶体待加工区域置于小孔上,并将晶体边缘通过导热胶与控温装置相连接。温控夹具固定在三轴电控位移平台上,利用计算机控制位移台及快门协同运动,即可实现光斑在晶体表面及内部的扫描照射,进行激光直写。在晶体下部采用 LED 光源(532 nm)对样品进行透射式照明,并通过 CCD 及成像系统在加工过程中对样品进行实时观测。图 1 中标识的分束器(beam splitter)镀有短波透射长波反射的分光薄膜,透射与反射截止边为 680 nm,可有效实现对加工和照明光的分束效果。采用的加工基质为 z 切铌酸锶钡(SBN, $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{NbO}_3$)铁电晶体,尺寸 $5\times 5\times 1\text{ mm}^3$,两个 $5\times 5\text{ mm}^2$ 的晶体表面抛光至光学级以提高激光透射率。

为探索 SBN 晶体在不同温度下实现铁电畴反

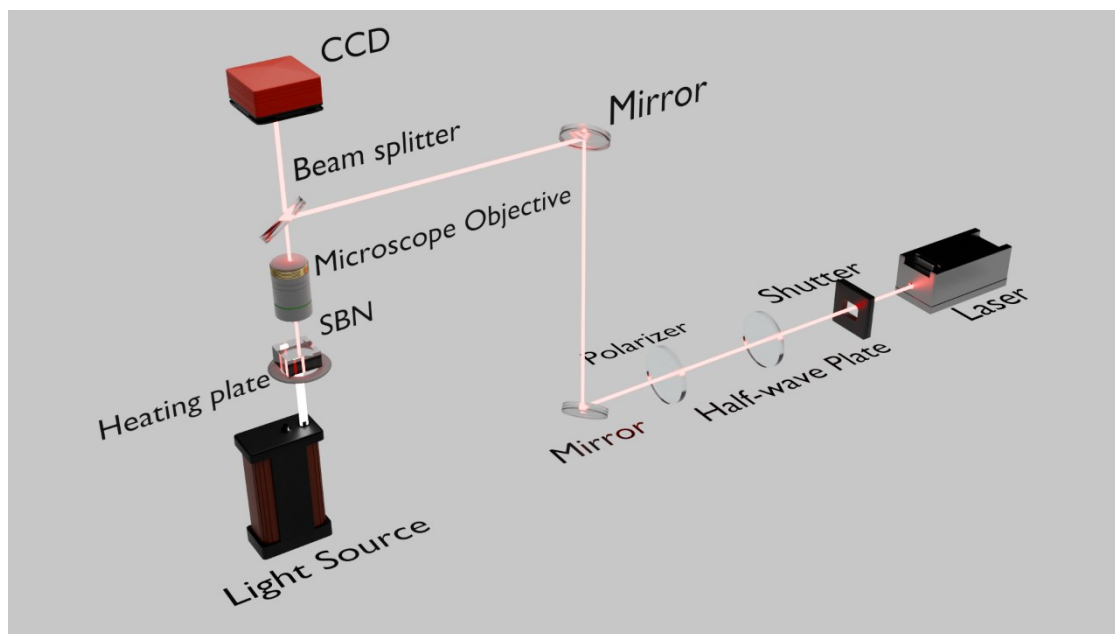


图1 飞秒激光直写铁电畴反转实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for femtosecond laser induced ferroelectric domain inversion

转所需的激光功率,实验中分别在晶体温度 25°C (室温)、 35°C 、 45°C 、 55°C 和 65°C 下进行铁电畴加工。采取加工激光波长为 850 nm ,加工深度为表面下 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。根据前期工作^[15],加工波长为 850 nm 时,SBN 晶体在室温下实现铁电畴反转所需的激光功率约为 200 mW ,因此本工作中在每个温度条件下加工功率范围为 $150\text{--}300\text{ mW}$,以保证覆盖畴反转所需功率阈值区域;加工功率间隔设置 10 mW 以确保对畴反转阈值研究的精确性。实验中在每个加工条件下制备 10×10 的二维正方点阵结构,周期为 10

μm ,加工时激光焦点在选取位置照射 0.5 s 。

结构加工完成后,利用近红外飞秒激光对加工区域进行照射,通过探测点阵结构产生的二次谐波信号以判断畴反转情况。所采取的倍频探测光路如图2所示,基频光源为波长 1560 nm 的飞秒光纤激光器,其脉宽为 150 fs ,重复频率为 100 MHz 。基频光采用数值孔径为 $\text{NA } 0.1$ 的物镜聚焦,通过LED光源进行透射照明确定光斑位置,确保其照射在所加工结构上。半透明光屏固定在晶体后方约 10 mm 处以接收远场倍频光斑,通过低通滤光片滤过基频

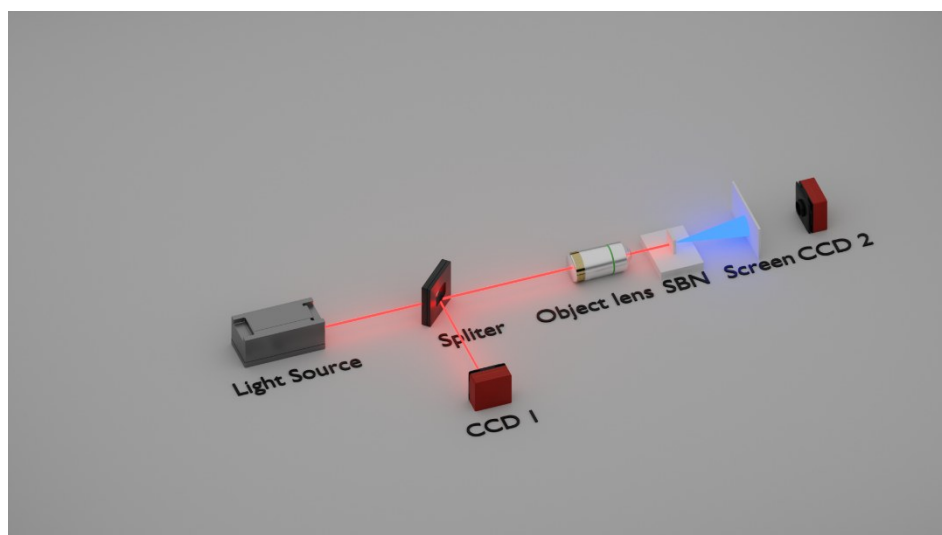


图2 二次谐波观测实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup for second-harmonic generation observation

光,利用 CCD 对所产生的倍频光斑进行记录。

2 结果与讨论

2.1 倍频光斑分析

当基频光沿 z 轴正入射 SBN 晶体时,晶体中的反向平行畴结构可提供在 x - y 面内分布的倒格矢,调制产生 $2\mathbf{k}_1 + \mathbf{G} = \mathbf{k}_2$ 所表示的横向相位匹配过程,其中 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 分别为基频和倍频波矢, \mathbf{G} 为倒格矢。图 3a 为横向相位匹配示意图,满足相位匹配的条件是从 $2\mathbf{k}_1$ 末端出发做倒格矢 \mathbf{G} ,且其末端在倍频 Ewald 球上或很接近该球面,倍频 Ewald 球与倒格矢所在平面的交线如图 3a 中蓝色圆环所示,蓝色圆环也即为横向相位匹配可调制产生的切伦科夫型倍频信号。

本实验采用的加工基质材料为自然生长的 z 切铌酸锶钡铁电晶体,其内部存在反向平行的自发随机畴结构^[16]。当基频光沿 z 轴入射时,自发畴可提供在 x - y 面内大小和方向随机分布的倒格矢(如图 3b 黑色和灰色箭头所示),其中只有极少数(图 3b 中灰色箭头所示)可用于有效的倍频调制。图 3b 中蓝

色透明圆环为随机畴调制产生的弥散型圆环状切伦科夫倍频信号^[16, 17],由于只有极少数随机倒格矢参与调制,实验中该倍频信号很微弱(如图 3d 所示)。

在激光直写后,若飞秒激光成功在照射区域诱导产生了反转畴结构,其可为相位匹配过程提供额外的横向倒格矢。图 3c 为正方点阵结构调制的相位匹配过程示意图,其中橙色圆点代表正方点阵结构的倒空间格点,其中 \mathbf{G}_x 和 \mathbf{G}_y 为点阵所提供的倒格基矢,从原点(基频波矢投影位置)出发至任意倒空间格点位置即为一个高阶倒格矢。由于反转铁电畴不改变材料的折射率,因此倍频 Ewald 球保持不变,如图 3c 所示,当格点位于或接近倍频 Ewald 球上时,即可实现某一倍频信号输出,图中从原点出发的黑色箭头为参与相位匹配的倒格矢。因此正方点阵结构调制的倍频信号位置与随机畴产生的弥散切伦科夫环相重合,由于其结构周期性,实现的倍频效率更高,实验上表现为在随机切伦科夫环上分布的离散倍频亮点(如图 3e 所示)。基于此原理,通过观测不同加工区域的倍频光斑形貌,即可判断

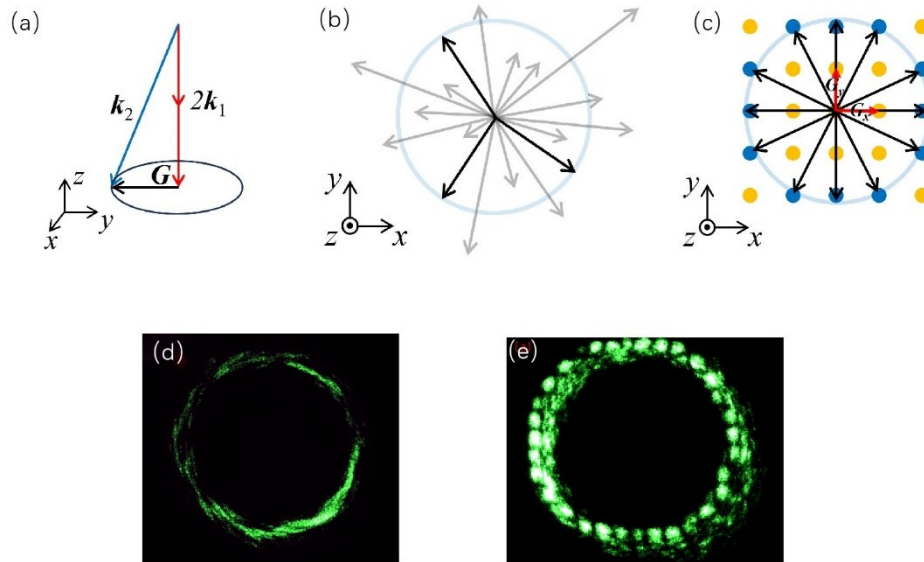


图3 (a)横向倒格矢调制的切伦科夫型二次谐波产生相位匹配示意图,随机畴(b)和激光加工的正方点阵反转畴(c)调制切伦科夫型二次谐波产生过程中的倒格矢分布及参与情况((b)中箭头代表倒格矢,黑色箭头代表参与相位匹配的有效倒格矢,灰色箭头代表偏离相位匹配条件的随机倒格矢),随机畴(d)和激光加工的正方点阵反转畴(e)调制产生的典型远场倍频光斑(为便于观察,倍频光斑颜色为人工处理添加)

Fig. 3 (a) Schematic diagram of Cerenkov-type second-harmonic generation modulated by transverse reciprocal lattice vector, (b) and (c) distribution and participation of reciprocal lattice vectors in Cerenkov-type second-harmonic generation modulated by random domains (b) and square lattice constitute by laser induced domains (c) (the arrows in (b) represent random reciprocal lattice vectors, black arrows are reciprocal lattice vectors contribute to phase match process, gray arrows are reciprocal lattice vectors which have no contribution in phase match process), (d) and (e) typical frequency doubled patterns in far field generated by spontaneous domains (d) and square lattice constitute by laser induced domains (e) (the color is artificial for better visualization)

飞秒激光是否成功诱导了铁电畴反转结构。

2.2 铁电畴反转阈值随温度的变化关系

实验过程中,在特定加工温度下,随着激光功率的提高,对应的倍频光斑形貌将从如图3d所示变化为如图3e所示,产生离散倍频点所对应的最低加工功率即为此温度下铁电畴反转所需的阈值功率。图3e中散点组成的倍频圆环与随机畴调制的倍频光斑不完全重合,可能原因在于晶体切向与z轴间存在微小误差,导致随机畴和激光诱导畴结构所提供的倒格矢不完全在一个平面内。由于实现畴反转的前提是晶体处于铁电相,为保证不因温度过高发生相变,同时考虑到SBN晶体的弛豫铁电特性^[14],实验中最高加工温度设置为65℃。本工作测得的铁电畴反转阈值随温度的变化规律如图4所示。

可见随着温度的升高,SBN晶体实现畴反转所需的激光功率阈值呈微弱上升趋势。分析产生此规律的可能原因应从近红外飞秒激光诱导铁电畴反转的机理出发,如图5所示,自然生长的铌酸锶钡晶体内部存在尺寸和位置随机的反向平行铁电畴结构(图5a)。本实验中,激光聚焦位置位于表面附近,因此在光斑焦点附近距离焦点越远,激光能量密度越低,故焦点处的非线性吸收效应最强、温度最高,激光焦点附近的温度梯度如图5b所示,其中箭头代表了温度梯度诱发产生的热电场在晶体极化方向的投影(即实现铁电畴反转所需的有效热电场),可见中心处的有效热电场强度最大,当其超过晶体矫顽场时即可调制实现铁电畴反转;图5b中以红色箭头表示中心处大于矫顽场的热电场分布,白色箭头代表外围小于矫顽场的热电场分布。当激

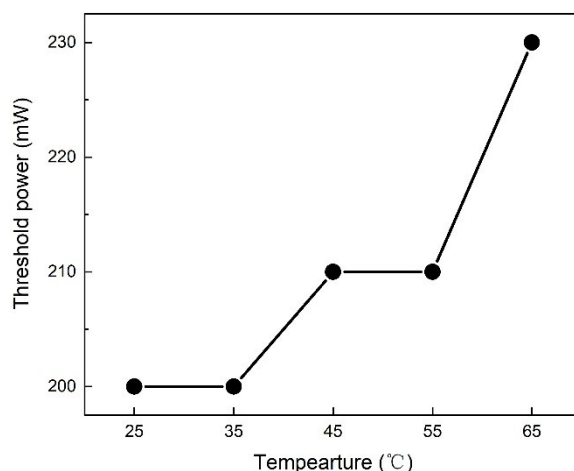


图4 飞秒激光诱导铁电畴反转所需激光阈值随晶体温度的变化关系

Fig. 4 Threshold power of femtosecond laser for domain inversion depends on crystal temperature

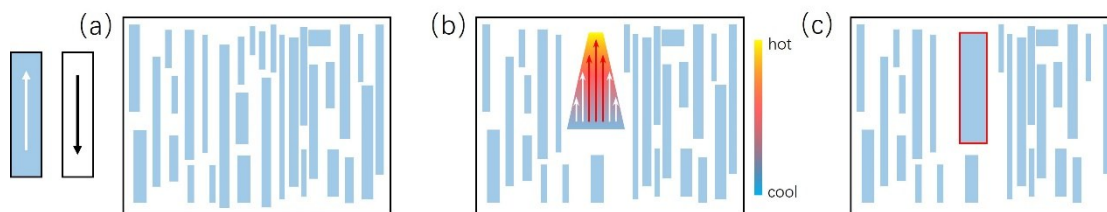


图5 飞秒激光直写铁电畴反转机理示意图,(a)自然生长铌酸锶钡晶体中随机铁电畴分布,(b)聚焦光斑在晶体内部引发的热电场强度,中心红色箭头表示大于矫顽场的热电场,周围白色箭头表示小于矫顽场的热电场,(c)飞秒激光诱导的反转铁电畴结构与随机畴结构的共存示意图,红色方框表示飞秒激光诱导产生的反转畴

Fig. 5 Schematic diagram of femtosecond laser induced domain inversion mechanism, (a) spontaneous domains in as-grown SBN crystal, (b) thermoelectric field induced by laser focus inside the crystal, red arrows represent thermoelectric field larger than coercive field, white arrows are thermoelectric field lower than coercive field, (c) distribution of inverted domain and spontaneous domains, the domain marked by red square is inverted by femtosecond laser

光焦点在晶体不同位置诱导产生铁电畴反转后,即构成非线性光子晶体,如图5c所示,其中红色方框表示飞秒激光诱导的反转铁电畴。

SBN晶体的矫顽场在接近居里点时缓慢减小,因此,造成畴反转所需激光功率阈值随温度升高而升高的可能原因有如下三点:1)SBN铁电晶体的塞贝克系数可能随温度升高而降低。材料热电效应的强弱由塞贝克系数描述,塞贝克系数越大,在温差相同的情况下高低温区间产生的热电压越大。据文献报道,在退火过程中轻微还原的SBN晶体沿 z 方向(结晶学 c 方向)的塞贝克系数随温度升高至接近居里点而降低^[18]。本文中使用的SBN晶体为自然生长后空气气氛退火样品,在25–65℃温度范围内,加工激光功率相同的情况下,其通过热电效应产生的电压随温度升高而减小。2)在25–65℃范围内,SBN晶体的非线性吸收系数可能随温度升高而降低。虽在文献中,Nd掺杂的SBN晶体在居里点处(约75℃)的非线性吸收系数高于室温^[19],但由于铁电晶体的物理性质在居里点附近剧烈变化,实验中最高加工温度比居里点低5℃以上,因此非线性吸收系数有可能在25–65℃范围内随温度升高降低,而在温度很接近居里温度时增大,即SBN晶体的非线性吸收系数不随温度单调变化。3)由于晶体温度升高,导致激光聚焦处的温度梯度减小。以上三者均可导致温度梯度激发产生的热电场减小,从而使高温下光致畴反转需要更高的激光功率。由于对变温过程中SBN晶体的非线性吸收系数和实际使用晶体的塞贝克系数缺少详细的实验数据支撑,因此该分析仅为根据实验现象的推断,后续研究过程中将通过更加全面的表征测试以阐明该现象深层次的理论机制。

3 结论

本文研究了温度变化对铌酸锶钡晶体中近红外飞秒激光诱导铁电畴反转过程的影响规律。在由25℃(室温)至65℃(接近居里温度)的范围内利用近红外飞秒激光在 z 切铌酸锶钡晶体中进行了激光直写,所加工结构为周期10微米的二维正方点阵结构,通过探测加工区域的二次谐波信号可判断铁电畴的反转情况。结果表明,随着温度的升高,实现铌酸锶钡铁电畴反转所需的激光功率阈值逐渐升高,并基于现有相关数据和理论对产生实验结果的原因进行了推断性解释。该结论对深入理解激光诱导铁电畴反转过程,优化现有的铁电畴结构制

备技术及探索复杂条件下的非线性光子晶体的制备方法具有重要参考价值。

参考文献

- [1] Berger V., Nonlinear Photonic Crystals [J], *Physical Review Letters*, **1998** **81**, 4136–4139.
- [2] Yamada M., Nada N., Saitoh M., *et al.*, First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation [J], *Applied Physics Letters*, **1993** **62**, 435–436.
- [3] Zhang Y., Sheng Y., Zhu S., *et al.*, Nonlinear photonic crystals: from 2D to 3D [J], *Optica*, **2021** **8**, 372–381.
- [4] Xu T., Switkowski K., Chen X., *et al.*, Three-dimensional nonlinear photonic crystal in ferroelectric barium calcium titanate [J], *Nature Photonics*, **2018** **12**, 591–595.
- [5] Wei D., Wang C., Wang H., *et al.*, Experimental demonstration of a three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystal [J], *Nature Photonics*, **2018** **12**, 596–600.
- [6] Liu S., Mazur L. M., Krolkowski W., *et al.*, Nonlinear Volume Holography in 3D Nonlinear Photonic Crystals [J], *Laser & Photonics Reviews*, 2020 **14**, 2000224.
- [7] Wu Y., Liu H., and Chen X., Three-dimensional nonlinear optical holograms [J], *Physical Review A*, **2020** **102**, 063505.
- [8] Chen Y., Yang C., Liu S., *et al.*, Optically Induced Nonlinear Cubic Crystal System for 3D Quasi-Phase Matching [J], *Advanced Photonics Research*, 2022 **3**, 2100268.
- [9] Wang N., Liu S., Zhao R., *et al.*, Effect of spatial variation of the duty cycle in transverse second-harmonic generation [J], *Opt. Lett.*, 2022 **47**.
- [10] Hu X., Liu S., Xu T., *et al.*, Nonlinear generation of an optical bottle beam in domain-engineered ferroelectric crystals [J], *Opt. Lett.*, **2023** **48**, 5527–5530.
- [11] Shao M., Liang F., Yu H., *et al.*, Pushing periodic-disorder-induced phase matching into the deep-ultraviolet spectral region: theory and demonstration [J], *Light Sci Appl*, **2020** **9**, 45.
- [12] Xu X., Wang T., Chen P., *et al.*, Femtosecond laser writing of lithium niobate ferroelectric nanodomains [J], *Nature*, **2022** **609**, 496–501.
- [13] Chen P., Xu X., Wang T., *et al.*, Laser nanoprinting of 3D nonlinear holograms beyond 25000 pixels-per-inch for inter-wavelength-band information processing [J], *CommunNat*, 2023 **14**, 5523.
- [14] Wang J. L., Vilquin B., Gautier B., *et al.*, Surface atomic and chemical structure of relaxor Sr_{0.63}Ba_{0.37}Nb₂O₆ (001) [J], *Applied Physics Letters*, 2015 **106**.
- [15] Wang S., Liu S., Liu D., *et al.*, Ferroelectric domain engineering with femtosecond pulses of different wavelengths [J], *Opt. Express*, **2023** **31**, 5843–5852.
- [16] Molina P., Ramírez M. d. l. O., and Bausá L. E., Strontium Barium Niobate as a Multifunctional Two-Dimensional Nonlinear “Photonic Glass” [J], *Advanced Functional Materials*, **2008** **18**, 709–715.
- [17] Tunyagi A. R., Ulex M., and Betzler K., Noncollinear optical frequency doubling in strontium barium niobate [J], *Phys Rev Lett*, **2003** **90**, 243901.

-
- [18] Lee S., Wilke R. H. T., Trolier-McKinstry S., et al., $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ – Ferroelectric–thermoelectrics: Crystal anisotropy, conduction mechanism, and power factor [J], *Applied Physics Letters*, **2010** **96**, 031910.
- [19] Ródenas A., Jacinto C., Freitas L. R., *et al.*, Nonlinear refraction and absorption through phase transition in a Nd:SBN laser crystal [J], *Physical Review B*, 2009 79.