

文章编号: 0253-2239(2010)11-3249-04

# 近化学计量比钽酸锂晶体生长及其周期极化

贾宝申 赵业权

(哈尔滨工业大学航天学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要** 通过添加助熔剂  $K_2O$ , 制备了近化学计量比钽酸锂晶体。晶体没有开裂和孪晶现象。晶体的居里温度为  $(673 \pm 0.4)^\circ C$ 。通过在晶片表面形成占空比 60% 的聚酰亚胺周期结构并利用 LiCl 饱和溶液体电极施加极化电压, 采用自动极化技术, 制备出 Z 向切割 0.5 mm 厚的均匀周期极化化学计量比钽酸锂 (SLT) 晶片, 晶片的畴反转占空比接近 50%, 并以 1064 nm 的  $Nd^{+3}:YVO_4$  激光器作为抽运源进行了光学实验。

**关键词** 光学材料; 化学计量比钽酸锂; 助熔剂; 周期极化

中图分类号 O782<sup>+</sup>.9 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103011.3249

## Growth of Near-Stoichiometric Lithium Tantalate and its Periodical Polarization

Jia Baoshen Zhao Yequan

(School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

**Abstract** Near-stoichiometric lithium tantalate crystal has been grown from off-stoichiometric melt by adding  $K_2O$  flux. The grown crystals were free from cracks and twins. The Curie temperature of the grown crystal was  $(673 \pm 0.4)^\circ C$ . A PI polyimide photoresist grating with duty cycle 60% was deposited on +Z surface of the wafer and LiCl saturated solution was used as liquid electrode. Homogenous periodically poled near-stoichiometric lithium tantalate (SLT) wafer with 0.5 mm thickness was fabricated by means of auto control poling technique. The duty cycle of the inverted domain was close to 50%. Optical experiment was done which the 1064 nm  $Nd^{+3}:YVO_4$  laser was used as the pump source.

**Key words** optical materials; stoichiometric lithium tantalate; flux; periodical polarization

### 1 引 言

1962年 Armstrong 等提出的准相位匹配理论, 通过对光学晶体非线性极化率的周期性调制, 来补偿光参变转换过程中由于折射率色散所造成的抽运光和参变光之间的相位匹配, 可以实现光频转换的相干输出。准相位匹配具有双折射相位匹配无法比拟的优点, 例如在非线性晶体的透光波段和特定的温度下, 任何相互作用的光波都能实现非临界相位匹配; 可以通过选择非线性晶体的通光方向, 来利用其最大的非线性系数。

铌酸锂、钽酸锂是极为常用的周期极化铁电材料, 尤其是钽酸锂具有优异的热稳定性能, 在近紫外

光区更高的透射率以及良好的机械性能<sup>[1]</sup>, 使其更具有吸引力。在周期极化方面, 钽酸锂晶体更容易制备更小的周期结构<sup>[2]</sup>。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和反位钽等固有缺陷, 致使其在室温下极化电场过大(22 kV/mm), 造成制备大厚度的周期极化钽酸锂(PPLT)晶片比较困难。化学计量比钽酸锂(SLT)由于 Li/Ta 的提高, 内部缺陷的减少, 极大地降低了极化电场<sup>[3,4]</sup>。日本 Kitamura 等<sup>[3~5]</sup>已经应用双坩埚连续填料技术成功地制备了化学计量比钽酸锂晶体并进行了周期极化, 但是这种技术工艺复杂, 对设备要求高, 目前仅有他们对这方面进行了报导。

收稿日期: 2010-01-04; 收到修改稿日期: 2010-04-12

基金项目: 中国电子科技集团基金项目(0708031)资助课题。

作者简介: 贾宝申(1980—), 男, 博士研究生, 主要从事非线性光学器件制备极其在空间方面的研究。

E-mail: jiabaoshen@yahoo.com.cn

导师简介: 赵业权(1951—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事人工晶体生长技术方面的研究。E-mail: zhaoyq@hit.edu.cn

1993年 Yamada 等提出的外加电场极化法,利用了半导体工艺中发展起来的一些成熟技术,降低了周期极化的难度和成本。实验利用自行生长的近化学计量比钽酸锂晶体,在晶片表面光刻形成聚酰亚胺周期结构,采用外加电场极化法,成功制备出 Z 向切割、厚为 0.5 mm 和周期为 30  $\mu\text{m}$  的均匀周期极化化学计量比钽酸锂晶片,晶片的畴反转占空比接近 50%。

## 2 晶体生长与测试

### 2.1 晶体生长

实验采用助熔剂提拉法生长晶体。当总量为 1 mol 的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的摩尔比例为  $x(\text{Ta}_2\text{O}_5) : x(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 51.75 : 48.25$  时,添加 0.145 mol 的  $\text{K}_2\text{O}$  作为助熔剂,装于 140 mm  $\times$  140 mm  $\times$  0.5 mm 的铂金坩埚中,放在马弗炉内,在 800  $^\circ\text{C}$  的条件下预烧 4 h,使  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  中的  $\text{CO}_2$  分解出去,然后升温到 1300  $^\circ\text{C}$  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埚中,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  $^\circ\text{C}$  的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 7 d,生长出的晶体尺寸约为  $\phi 40$  mm  $\times$  50 mm,如图 1 所示。

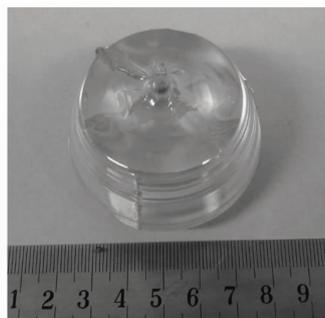


图 1 生长的近化学计量比钽酸锂晶体

Fig. 1 As-grown SLT crystal

将生长的晶体放入极化炉中,升温至 1300  $^\circ\text{C}$  保温 10 h,缓慢降温至 600  $^\circ\text{C}$  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 0.5 mm。

### 2.2 晶体测试

居里温度是晶体成分的一个体现,能够间接反映出晶体内部锂的含量。实验采用介电温谱测定样品的居里温度,如图 2 所示。样品的平均居里温度为 673  $^\circ\text{C}$ ,明显高于同成分晶体的 605  $^\circ\text{C}$ ,接近文献 [4] 的化学计量比钽酸锂的居里温度,证明样品的成分趋于化学计量比。因为居里温度对晶体成分非常敏感,晶体成分的很小改变都能引起居里温度的很大偏差,测试结果证明晶体头尾的成分变化很小。

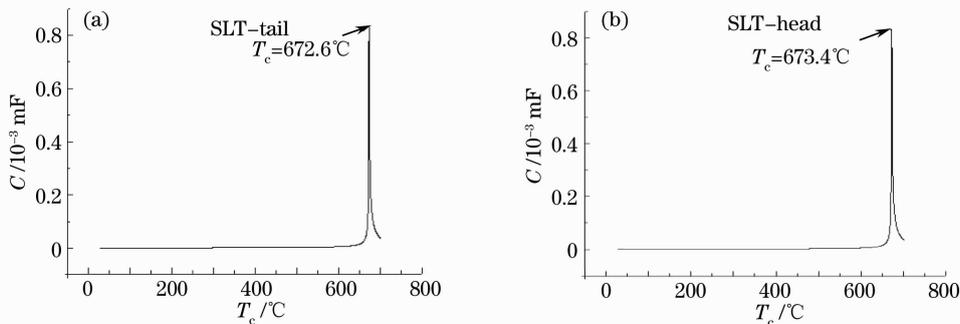


图 2 晶体头尾居里温度测试图

Fig. 2 Curie temperature of the grown crystal

矫顽场是钽酸锂晶体在周期极化过程中非常重要的参数,外加电场只有在高于矫顽场时,极化反转畴才能形成。实验中采用与文献 [6] 相同的装置,以饱和氯化锂溶液为导电液,测定样品的矫顽场。我们发现样品只需 2.7 kV/mm 的外加极化电场就能够实现畴极化反转,此结果只相当于非掺杂同成分晶体的  $1/8$  [3],这对制备大厚度的周期极化非线性光学器件非常有利。

## 3 周期极化

### 3.1 晶片镀膜

将晶片浸泡在体积比为 1:2:5 的氨水、30% 的过氧化氢和纯水的混合溶液中加热 5 min,自然冷却到室温后,在去离子水中超声清洗。再把晶片放入体积比为 1:2:8 的盐酸、30% 的过氧化氢和纯水的混合溶液中加热 5 min,自然冷却到室温后,在去离子水中超声清洗。清洗之后的晶体基片表面上应

没有油脂、灰尘等脏物,来保证以后工序对晶体基片表面洁净度的要求。无论是酸洗、碱洗还是直接用去离子水清洗,加入的溶液应该足够多。

在清洗后的晶片+Z面布胶(聚酰亚胺)后,进行光刻,在晶片的表面形成占空比 60% 的周期结构,如图 3 所示。

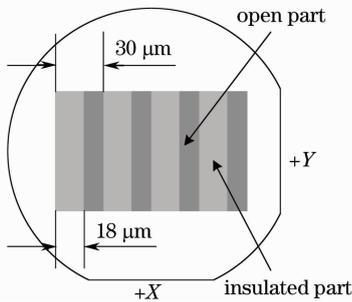


图 3 晶片表面聚酰亚胺周期结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the polyimide (PI) photoresist periodical structure on the wafer surface

### 3.2 晶片极化

实验所用基板为化学计量比钽酸锂晶片,其矫顽场远小于击穿电压(经测定样品的击穿电压约为 18 kV/mm),所以无需采用多脉冲极化电压(以防止击穿基板),单脉冲极化电压即满足要求。根据现有的关于铌酸锂和钽酸锂周期极化的文献[7~11]可知,其极化过程均为手动控制(即根据材料的极化特性和以往的经验施加相应的极化电压),这个过程或多或少会带有一些主观因素。通过大量的实验发现即使是同一块晶体制备的晶片,利用相同的极化电压进行极化,得到的结果并不完全相同(即晶片之间存在差异),同时光刻制备过程也不能保证完全一致,因此导致了极化结果的差异。这对极化质量的控制非常不利,也不利于将来制备成熟器件的大量生产。为此采用以反馈的极化电流为基准的自动极化方式。参考文献[12],在极化过程中极化电流衰减到峰值电流 1/2 时停止施加电压。对于厚度相同且极化面积相同的 2 块钽酸锂晶片,表面未镀周期结构的晶片反转过程完成约一半;而表面镀周期结构的晶片形成了占空比 50% 的周期反转畴结构。也就是说在极化电流衰减到峰值电流的 1/2 时停止极化,周期畴反转的占空比能达到最佳。

在极化电流衰减到峰值电流的 1/2 时,不能马上完全撤去外加电场。因为这样会导致新生畴的缩小,并重新恢复到原来的自发极化方向。关于畴的回退,有两方面的原因。一方面是极化后屏蔽电荷没有到位。自发极化的铁电晶体在常态下,由于自

发极化,表面都会吸附一定的电荷,即表面吸附平衡电荷。新生畴的两个端面也会吸附电荷,但是这个电荷是施加电压的电极携带的。如果撤去电压,电荷也就消失,从而导致晶体的自发极化没有屏蔽电荷,内场将会和自发极化的方向相反,从而导致了畴回退的产生。屏蔽电荷一般是环境中的微小带电体,这种电荷累积达到稳定畴的时间也不一定,与环境因素有关,从 50 ms 到 1 s 不等,甚至时间更长。另一方面是晶体内部可能也需要一定的屏蔽电荷,或者说晶格达到稳定也需要时间<sup>[13]</sup>。

在极化过程中,采用自动极化的方式。运用自行开发的极化程序,通过 A/D 卡采集极化电流,如图 4 所示。极化过程中,极化电压为 3.2 kV/mm。极化程序能够实时记录极化电流,采样周期为 0.1 s,并能够实时比较极化电流的大小,在电流衰减到峰值的一半时,极化电压自动衰减到晶片的矫顽场以下,并维持一段时间。

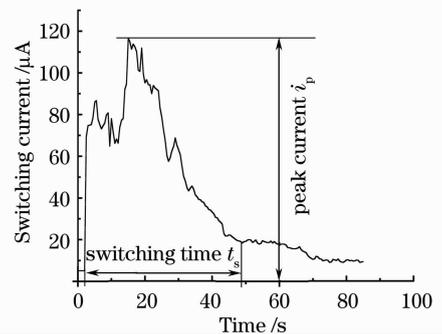


图 4 极化电压为 3.2 kV/mm 时的极化电流

Fig. 4 Switching current of SLT under an electric field of 3.2 kV/mm

极化完成以后,将晶片抛光除去聚酰亚胺膜后放入铂金皿中,加入  $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3) = 1:2$  的溶液腐蚀,水浴加热 1 h 后放在金相显微镜下观察,清晰地看到了晶体的畴反转边界,如图 5 所示。

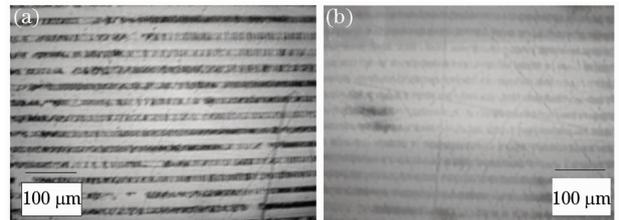


图 5 畴反转的显微镜照片。(a) +Z 面；(b) -Z 面

Fig. 5 Micrograph of the inverted domain. (a) +Z surface; (b) -Z surface

将极化后的样品按尺寸要求切割,入射和出射端面进行抛光镀膜。实验中采用输出波长为 1064 nm,

频率 17 kHz, 脉宽 30 ns 的  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  激光器作为抽运源。调整聚焦使抽运光沿晶体 X 轴入射, 改变样品的温度, 测输出信号光波长随温度的调谐, 实验得到的温度调谐曲线如图 6 所示。

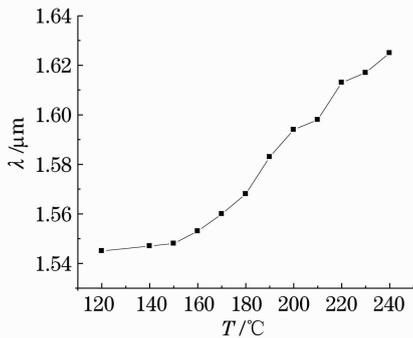


图 6 实验得到的温度调谐曲线

Fig. 6 Temperature tuning curve obtained in the experiment

实验测得, 信号光的转换效率比较低, 只有 3% 左右, 低于 T. Hatanaka 和 K. Kitamura 等的实验结果<sup>[14,15]</sup>。晶片的极化畴反转质量有待进一步提高。分析认为在极化电流达到峰值一半时停止极化可能不是最佳的。根据公式

$$Q = \int i dt = 2P_s A,$$

式中  $Q$  为极化过程中需要的补偿电量,  $i$  为极化电流,  $P_s$  为自发极化强度,  $A$  为畴反转面积。同时认为在  $Q$  值达到所需电量的一半时停止极化, 效果可能最好。同时也作了相应的实验来验证, 通过电容收集极化电流并反馈。但是由于极化电流是微安级的, 收集比较困难, 造成反馈信号不精确, 目前正在通过实验解决这些问题。通过实验发现, 与以往侧重点不同, 极化工艺固然重要, 但是高质量的晶片和光刻电极是极化成功的重要前提, 尤其晶片质量最为重要。

## 4 结 论

利用添加助熔剂方法, 成功制备了近化学计量比钽酸锂晶体并进行周期极化。实验结果表明光刻聚酰亚胺周期结构的镀膜工艺简易可靠。极化过程中采用自动电压极化技术能够满足化学计量比钽酸锂晶体的畴反转要求并避免了极化反转畴的回退, 可以制备出均匀的周期极化化学计量比钽酸锂晶片。随着制备工艺的成熟, 可以实现更大厚度、更大面积和多周期钽酸锂晶片的极化, 可望用于输出高功率和大范围调谐的激光。

## 参 考 文 献

- Xiangke He, Keyan Li, Meinan Liu *et al.*. An optical spectroscopy study of defects in lithium tantalate single crystals [J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**: 2531~2534
- K. Kizuuchi, K. Yamamoto, M. Kato. Generation of ultraviolet light by frequency doubling of a red laser diode in a first-order periodically poled bulk  $\text{LiTaO}_3$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 1201~1204
- K. Kitamura, Y. Furukawa. Crystal growth and low coercive field  $180^\circ$  domain switching characteristics of stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(21): 3073~3075
- S. Kumaragurubaran, S. Takekawa, M. Nakamura *et al.*. Growth of 4-in diameter MgO-doped near-stoichiometric lithium tantalate single crystals and fabrication of periodically poled structures [J]. *J. Crystal Growth*, 2006, **292**: 332~336
- S. Ganesamoorthy, M. Nakamura, S. Takekawa *et al.*. A comparative study on the domain switching characteristics of near stoichiometric lithium niobate and lithium tantalate single crystals [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2005, **120**: 125~129
- S. W. Kwon, Y. S. Song a, W. S. Yang *et al.*. Influence of annealing temperature on domain shape of periodically poled  $\text{LiNbO}_3$  for Ti:LN waveguides [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**: 922~926
- Nan Ei Yu, Sunao Kurimura, Yoshiyuki Nomura *et al.*. Periodically poled near-stoichiometric lithium tantalate for optical parametric oscillation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **34**(10): 1662~1664
- Chen Yunlin, Luo Yongfeng, Yuan Jianwei *et al.*. The research of quasi-continuous-wave output quasi-phase-matching second harmonic generation at 532 nm in periodically poled heavily-doped  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 63~66
- 陈云琳, 罗勇锋, 袁建伟等. 准相位匹配周期极化高掺镁钽酸锂 532 nm 倍频准连续输出研究 [J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 63~66
- Yao Jianghong, Xue Liangping, Yan Boxia *et al.*. Optical parametric oscillator based on periodically poled  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  Crystal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2): 209~213
- 姚江宏, 薛亮平, 颜博霞等. 周期极化钽酸锂的光学参量振荡 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(2): 209~213
- Lü Hang, Chen Xianfeng, Chen Lijun *et al.*. Electrical-poling technology of lithium tantalate for quasi-velocity-matching phase modulator [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(3): 371~375
- 吕航, 陈险峰, 陈理军等. 准速度匹配相位调制器钽酸锂晶体的室温电场极化技术 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(3): 371~375
- A. Bruner, D. Eger. Second-harmonic generation of green light in periodically poled stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  doped with  $\text{MgO}$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(12): 7445~7449
- Shining Zhu, Yongyuan Zhu, Zhiyong Zhang *et al.*.  $\text{LiTaO}_3$  crystal periodically poled by applying an external pulsed field [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(10): 5481~5483
- Kong Yan. Study on the Laser Propagation, Control and Frequency Conversion in the Optical Superlattice [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2008, 23
- 孔艳. 激光在畴反转光学超晶格中的传输、控制和频率变换研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2008, 23
- T. Hatanaka, K. Nakamura, T. Taniuchi *et al.*. Quasi-phase-matched optical parametric oscillation with periodically poled stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$  [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(9): 651~653
- Kalyan V. Bhupathiraju, Joseph D. Rowley, Feruz Ganikhanova. Efficient picosecond optical parametric oscillator based on periodically poled lithium tantalate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**: 081111