

文章编号: 0253-2239(2010)08-2355-06

激光诱导掺钨同成分铌酸锂晶体优先畴成核

侯培培 职亚楠 刘立人

(中国科学院上海光学精密机械研究所中国科学院空间激光通信及检验技术重点实验室, 上海 201800)

摘要 研究了 514 nm 可见激光诱导掺钨摩尔分数为 3% 同成分铌酸锂晶体优先畴成核。利用数字全息干涉术实时记录监测激光诱导优先畴成核过程, 再现了该过程中晶体内部诱导区域相位分布的变化, 通过测量证实成核场随诱导光强的增强呈指数减小。在实验基础上提出诱导过程中出现的沿 Z 方向的空间电荷场对激光诱导优先畴成核有着非常重要的影响, 并给出了激光诱导铌酸锂晶体优先畴成核定性的物理模型。不仅能够为激光诱导晶体铁电畴工程的优化提供重要信息, 而且能够为激光诱导铌酸锂晶体优先畴成核机制的研究提供重要实验依据。

关键词 激光诱导; 优先畴成核; 数字全息干涉术; 掺钨同成分铌酸锂晶体; 空间电荷场; 光伏伏打效应

中图分类号 O731 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103008.2355

Laser-Induced Preferential Domain Nucleation in Hafnium-Doped Congruent LiNbO₃ Crystal

Hou Peipei Zhi Yanan Liu Liren

(Key Laboratory of Space Laser Communication and Testing Technology, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract The 514 nm visible laser-induced preferential domain nucleation effect is investigated in the 3% mole fraction hafnium-doped lithium niobate crystal. The local variation of phase distribution during the laser-induced preferential domain nucleation is in-situ recorded and is reconstructed by the digital holographic interferometry. The nucleation field decreases exponentially with increase of irradiation intensity. The space-charge field along Z direction has an important influence on the laser-induced preferential domain nucleation. According to the experimental results, a qualitative model for the laser-induced preferential domain nucleation process in lithium niobate crystal is presented. This model not only provides the essential information for the future optimization of laser-induced domain engineering, but also supplies the new experimental evidences for the future mechanism investigation of laser-induced domain nucleation in LiNbO₃.

Key words laser induction; preferential domain nucleation; digital holographic interferometry; hafnium-doped congruent lithium niobate crystal; space-charge field; photovoltaic effect

1 引 言

激光诱导铁电畴工程通过激光和铁电晶体之间复杂的相互作用, 实现了在较低的均匀外电场下通过激光辐照使晶体特定区域发生可控畴反转。激光诱导畴反转不但能够为进一步制作较大纵向厚度和更小周期的周期反转畴提供新的途径, 而且有可能发展成为畴反转的主导技术, 从而广泛应用于准相

位匹配非线性光学^[1~3]和新型光学器件^[4,5]等诸多重要领域, 是具有发展潜力和应用前景的一项新技术。目前激光诱导铌酸锂晶体畴反转已经取得较大进展: C. Dierolf^[6]和 C. Sandmann^[7]等在非掺杂铌酸锂晶体中用聚焦的可见光直接制备表面畴结构; C. L. Sones 等^[8]聚焦的可见光诱导掺钨的铌酸锂晶体能降低畴反转所需的成核场; M. C. Wengler

收稿日期: 2009-11-12; 收到修改稿日期: 2009-12-04

基金项目: 国家自然科学基金委员会青年基金(60708018, 60908029)、上海市自然科学基金(09ZR1435300)和中国科学院“院长奖获得者”科研启动专项资金资助课题。

作者简介: 侯培培(1981—), 女, 博士研究生, 主要从事铁电晶体畴工程及光折变光学等方面的研究。

E-mail: houpeipei@siom.ac.cn

导师简介: 刘立人(1942—), 男, 博士, 研究员, 主要从事激光技术和光学信息领域等方面的研究。

E-mail: lirenliu@mail.shenc.ac.cn

等^[10,11]研究了紫外光对非掺杂和掺镁铌酸锂晶体极化特点的影响;Y. N. Zhi等^[12]在掺镁的同成分铌酸锂晶体中近紫外-近红外激光诱导畴反转的系统研究;W. J. Wang^[13]和E. P. Kokanyan^[14]等在掺铈的同成分铌酸锂晶体中实现激光诱导畴反转。

掺镁铌酸锂晶体是目前最常用的畴反转材料^[15],但是掺镁铌酸锂晶体很难生长出具有高光学质量和大尺寸的样品。因此,研究新的离子掺杂的铌酸锂晶体是非常重要的。已有文献报道掺铈可以非常有效地降低铌酸锂晶体的光折变效应^[16~18]。掺铈铌酸锂晶体的光学特性,使其在未来有可能代替掺镁铌酸锂晶体,成为制备周期畴结构的良好铁电晶体材料。

本文研究了激光诱导掺铈同成分铌酸锂晶体优先畴成核。利用数字全息干涉术^[19~22]得到了激光诱导优先畴成核过程中晶体内部诱导区域的相位分布,证实成核场随诱导光强的增强呈指数减小,提出

激光诱导优先畴成核与Z方向空间电荷场的形成有关,给出了激光诱导优先畴成核定性的物理模型。

2 实验设置、结果和分析

2.1 实验设置

实验采用Z切、双面抛光、掺铈同成分铌酸锂晶体(15 mm×15 mm×0.5 mm)样品。铈的掺杂摩尔分数为3%。实验装置示意图如图1所示。石英液体电极提供沿Z方向均匀的外加电场,并允许在加电场的同时进行激光辐照。为防止外加电场突增损坏晶体,采取逐渐升高电压的方法,电压升高速率约为10 V/s。从氩离子激光器输出波长为514 nm的连续可见光作为诱导光,经过扩束、滤波和准直后,用透镜聚焦在晶体的Z表面。实验采用两种诱导方式:一种是在晶体的+Z面聚焦;另一种是在晶体的-Z面聚焦。焦点处的激光光斑直径约为50 μm。

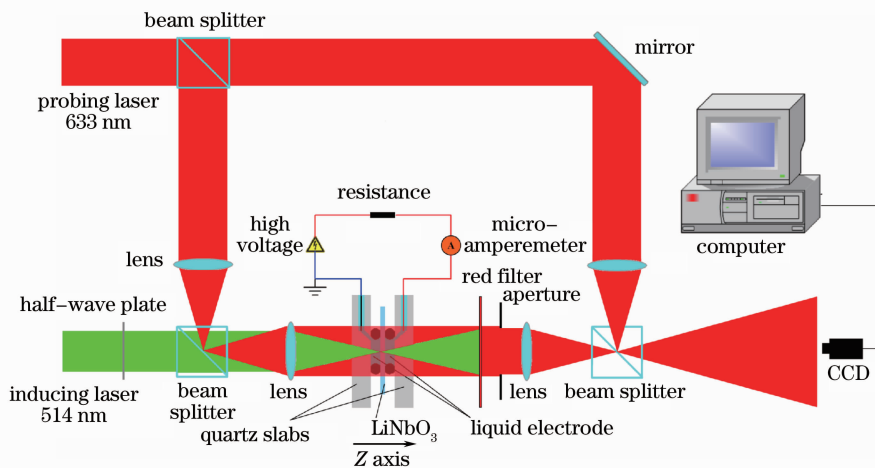


图1 实验装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of experimental setup

为了得到优先畴成核过程中相位分布的空间和时间变化,极化装置被耦合进马赫-曾德尔干涉光路的一支。He-Ne激光器输出的波长为633 nm的光波被分成两束,一束作为参考光波,一束作为探测光波;探测光波经过耦合后与诱导光同轴,沿着晶体的Z方向透射形成物光波。经过晶体后诱导光被滤波片滤除,只允许物光波通过。物光波和参考光在CCD表面干涉。CCD的分辨率为 $9.4 \mu\text{m} \times 9.4 \mu\text{m}$,像素为 $720 \text{ pixel} \times 576 \text{ pixel}$,成像系统10倍放大,成像分辨率为 $0.94 \mu\text{m} \times 0.94 \mu\text{m}$ 。激光诱导优先畴成核过程中,CCD以15 frame/s记录干涉图像的变化,通过数字全息干涉术数值重建可以得到诱导优先畴成核过程中的相位变化,实现对激光诱导优先

畴成核过程的定量和定性分析。

2.2 实验结果和分析

图2给出了应用数字全息术重建的激光诱导优先畴成核过程中连续二维相位分布,8幅图描述了不同时刻的优先畴成核过程,相邻两幅图之间的时间间隔约为5 s,成核点用虚线和箭头标出。图3给出了应用数字全息术重建的激光诱导优先畴成核过程中连续三维相位分布,相邻两幅图之间的时间间隔约为10 s,成核点的位置由箭头标出,畴核的相位分布为圆锥形,畴核直径大约为30 μm。颜色代表重建的相位值,深度代表相位符号。从图2和图3中的相位分布可以得到如下重要的观察现象和分析结果。首先,在掺铈同成分铌酸锂晶体中观察到激

光诱导优先畴成核的过程,可以确定激光诱导优先畴成核过程中包括成核场、畴核的直径和形状等重要信息。其次,激光诱导优先畴成核过程最初阶段如图 2(a)~(d),畴核的相对相位分布大致沿晶体 X 轴呈对称分布,符号相反。随着畴核的增长,由于相位叠加的影响使得这种对称分布逐渐减弱最后

消失如图 2(e)~(h)。图 3 给出了畴核的相位分布呈圆锥形,圆锥的形状受轴对称的相位的分布和叠加影响。第三,畴核周围的相位大致分布是对称的,沿对称轴符号相反,临近畴核周围的相位符号与畴核的相位符号相反,如图 3(a)~(d)。

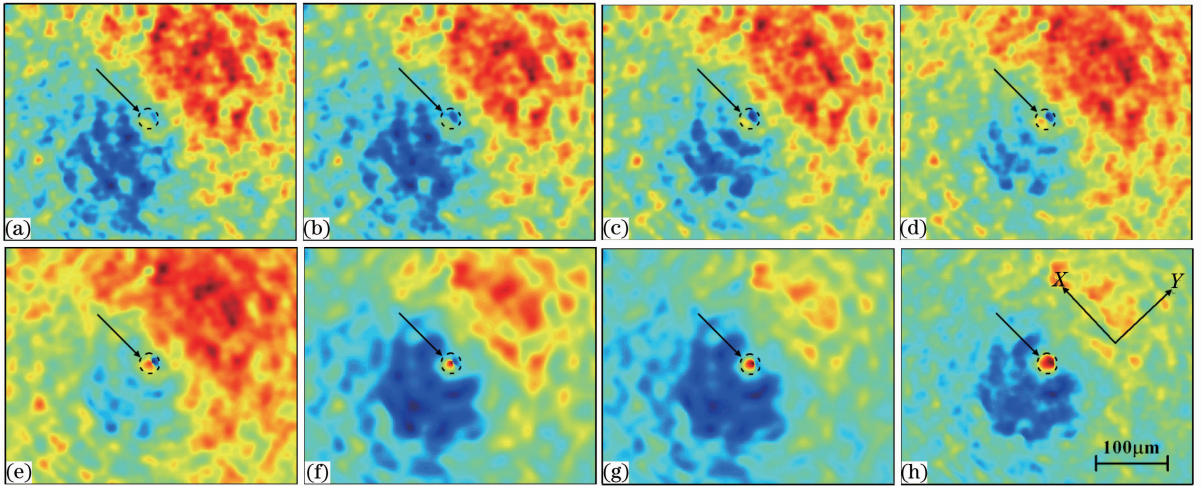


图 2 应用数字全息术重建的激光诱导优先畴成核过程中连续二维相位分布(成核点位置用虚线和箭头标出)

Fig. 2 The selected sequence of reconstructed two-dimensional wave-field phase distributions during the laser-induced domain nucleation in LiNbO₃ (the site of generated nucleus is circled by the dashed line and indicated by the arrow)

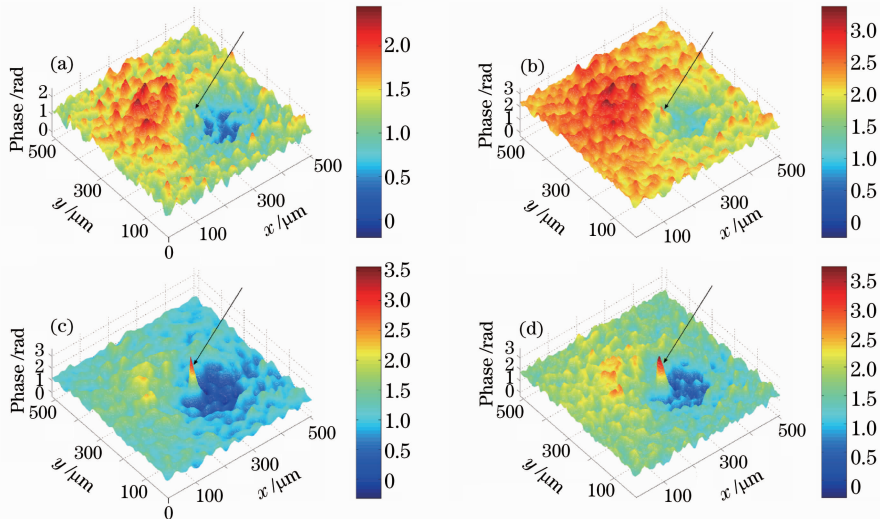


图 3 应用数字全息术重建的激光诱导优先畴成核过程中连续三维相位分布(成核点位置由箭头标出)

Fig. 3 The selected sequence of reconstructed three-dimensional wave-field phase distributions during the laser-induced domain nucleation in LiNbO₃ (the generated nuclei are indicated by the arrows)

在进行激光诱导优先畴成核之前,首先测量掺钨同成分铌酸锂晶体在无何激光辐照时的矫顽场 $E_n(I=0)$,取多次测量的平均值。通过监测诱导过程中的相位变化,确认首次发现畴体成核时对应的外电场定义为成核场。图 4 的曲线给出了 514 nm 可见激光诱导在两种诱导方式下成核场 $E_n(I)$ 随光强 I 变化情况。曲线表明成核场随诱导光强 I 的增

强呈指数减小,减小比例 $\Delta E_n(I)/E_n(I=0)$ 在光强足够强的情况下达到饱和,高于此诱导光强饱和值时成核场不会继续减小,两种诱导方式在高光强下饱和值相同。在低于饱和值的相同光强下第二种方式成核场减小比例高于第一种,这表明诱导成核场变化依赖于诱导方式。诱导光强存在阈值,低于阈值情况下无法实现有效的诱导畴反转。由于晶体本

身的不均匀性,不同位置的阈值存在细微的差别。

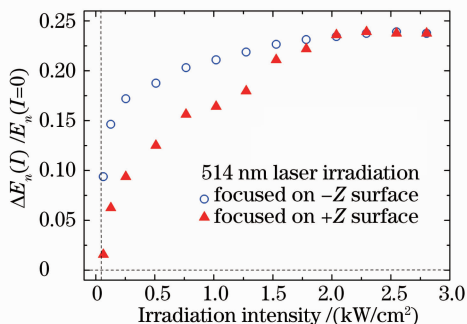


图 4 514 nm 激光在晶体 $-Z$ 和 $+Z$ 面两种方式诱导的成核场减小比例与诱导光强的关系曲线

Fig. 4 Reduction proportion of nucleation field $\Delta E_n(I)/E_n(I=0)$ versus the incident intensity I with a focused beam of 514 nm Ar-ion laser on $-Z$ surface and the $+Z$ surface

3 讨 论

目前,激光诱导优先畴成核现象的物理机制还没有统一的解释。把激光诱导优先畴成核现象归结为晶体内空间电荷场的形成,光生伏打电流产生的空间电荷场对诱导优先畴成核过程中的相位分布变化有着重要影响^[23]。图 5 给出了激光诱导优先畴成核的定性的物理模型。图中 P_{s-r} 为反转畴的自发极化; P_{s-v} 为未反转畴的自发极化; E_{ext} 为沿 $-Z$ 方向施加的均匀的电场; E_{sc} 为空间电荷场。以最简单的例子进行说明:仅考虑在 $Y-Z$ 面分布的入射光,均具有竖直偏振,其光生伏打电流可表示为

$$j_1^{phv} = 0, \quad (1)$$

$$j_2^{phv} \neq 0, \quad (2)$$

$$j_3^{phv} = (\beta_{31} I_2 + \beta_{33} I_3) \mathbf{k}, \quad (3)$$

j_i^{phv} 为在 $i(i=1,2,3)$ 方向的光生伏打电流, β_{ij} 为光

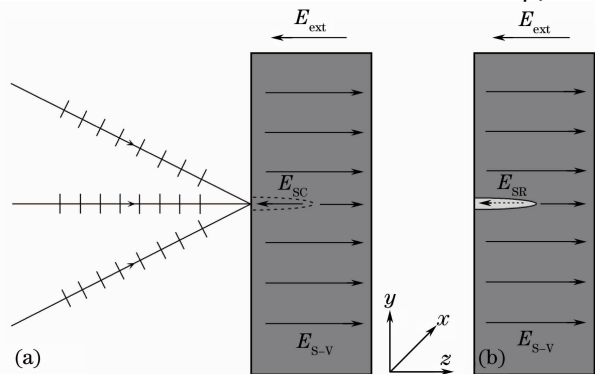


图 5 激光诱导畴体成核的定性的物理模型

Fig. 5 Physical model of laser-induced domain nucleation

生伏打测量元, \mathbf{k} 为 Z 轴的单位矢量。 j_3^{phv} 为沿 $-Z$ 方向的光生伏打电流,大小正比于光强。 I_i 为 i 方向的强度分布。根据欧姆定理得到沿 $-Z$ 方向的空间电荷场可以表示为

$$\mathbf{E}_{sc}(Z) = \frac{j_3^{phv}}{\sigma_{ph}(Z) + \sigma_d(Z)} = \frac{(\beta_{31} I_2 + \beta_{33} I_3) \mathbf{k}}{\sigma_{ph}(Z) + \sigma_d(Z)}, \quad (4)$$

式中 $\sigma_{ph}(Z)$ 和 $\sigma_d(z)$ 分别表示光强沿 Z 方向均匀分布时有光照和无光照时的电导率。因为空间电荷场反平行于电极上电荷的重新分布引起的屏蔽场,畴反转的外电场随屏蔽场减小而减小,所以诱导光可以激发优先畴成核。因为光生伏打电子运动尺度为纳米量级,所以成核在诱导光的聚焦点处出现。入射光 j_1^{phv} 和 j_2^{phv} 分量决定相位在 $X-Y$ 平面的分布, j_3^{phv} 分量决定空间电荷场沿 Z 方向的分布, Z 方向空间电荷场的形成决定优先畴成核,在图 2 和图 3 中观察到畴核的形状为圆锥形。由于畴核位置极化方向已经反转,所以通常畴核附近相位分布与畴核的相位符号相反(如图 2 所示)。依据空间电荷场的模型,空间电荷场决定激光诱导优先畴成核的成核场。空间电荷场与光强存在线性关系,随着光强的增加,空间电荷场增强,所以成核场随光强增加而线性地减小。但是随光强逐渐增强,空间电荷场达到指数饱和,在光强足够强时,成核场减小比例也出现饱和(如图 4 所示)。空间电荷场的建立过程决定优先畴成核过程,沿晶体 Z 轴方向的空间电荷场随诱导时间增加逐渐增强。高光强和短波长能够在晶体中产生更强的空间电荷场,因此也有利于激光诱导优先畴成核。上述分析表明,采用光生伏打理论分析可以得到与实验中观察到的实际相位分布相一致的结论。

利用数字全息干涉术检测激光诱导优先畴成核具有重要的意义。一方面,对激光诱导优先畴成核的实时相位测量可以为未来激光诱导畴工程的优化提供畴体成核过程的重要信息,实现对激光诱导优先畴成核的准确控制。另一方面,对激光诱导优先畴成核的实时相位测量可以为研究激光诱导铌酸锂晶体优先畴成核机制提供新的实验依据。对于激光诱导优先畴成核目前已经提出了许多不同的物理解释^[6-13]。在非掺杂铌酸锂晶体中,C. L. Sonos 等^[8]提出可见激光的诱导降低晶体缺陷钉扎中心的钉扎力量,促进了畴壁的运动,从而降低成核场。M. C. Wengler 等^[10,11]提出 305 nm 的紫外激光被掺镁铌酸锂晶体吸收后改变了晶体的电导率,并没有直接改变掺镁铌酸锂晶体的矫顽电场,而是改变

了晶体内部的电场分布。V. Dierolf 等^[6,7]排除了热效应作为主导作用的可能性,提出铌酸锂晶体矫顽场的降低是由于晶体内部产生了与外电场方向一致的空间电荷场,而这种空间电荷场是由于杂质缺陷(比如 Fe^{2+})的光致电离和光电子的漂移引起的。Y. N. Zhi 等^[12]提出激光诱导掺镁铌酸锂晶体畴反转过程中产生的缺陷可以降低成核场。但是目前尚未提出统一的物理解释,也缺乏足够的实验依据。本文提出激光诱导优先畴成核是由光生伏打效应产生的 Z 方向的空间电荷场引起的,并给出了相应的实验依据。

空间电荷场的系统理论分析和模拟,包括波长、偏振、强度、脉冲宽度和掺杂类型等因素的影响还没有研究。掺杂类型和浓度对于激光诱导优先畴成核具有深远的意义已经得到证明。铟掺杂对光生伏打电流没有影响,但增加了光电导^[24]。尽管掺铟的铌酸锂晶体降低了光折变现象,但是如果光强足够强,光生伏打现象产生的空间电荷场可以达到 kV/mm 量级^[18]。本文测量掺铟同成分铌酸锂晶体沿 Z 方向的矫顽场和成核场阈值之间的空间电荷场相差大约为 $1.5 \text{ kV}/\text{mm}$ 。然而由于掺镁和掺铟均是抗光折变的,空间电荷场的光生伏打理论还不能解释激光诱导使掺镁铌酸锂晶体反转场降低一个数量级^[8]的原因。由于晶体参数和晶体内光的不均匀分布,光生伏打打量元不仅与偏振和诱导光波长有关,而且与掺杂的杂质类型和浓度有很大关系,因此很难计算出与实验结果对应的具体的空间电荷场。实验观察到两种诱导方式的优先畴成核均出现在 $-Z$ 面,当诱导光聚焦在 $+Z$ 面时透过晶体入射到 $-Z$ 面的光强密度会下降,因此相同的入射光强下两种诱导方式会产生明显的成核场差异。目前对于诱导过程中空间电荷场的变化,以及两种诱导方式中空间电荷场的差异还不能给出准确的分析,无法利用空间电荷场模型对此做出详尽的解释,进一步的理论和实验的分析有待继续进行。所以,本文仅根据光生伏打理论给出定性的物理模型。目前空间电荷场只能被视为是激光诱导畴反转的重要机制,真正全面的物理机制是非常复杂的需要进一步研究。

4 结 论

研究了 514 nm 可见激光诱导掺铟同成分铌酸锂晶体优先畴成核的现象。利用数字全息干涉术得到了激光诱导优先畴成核过程中实时相位分布,测得成核场与诱导光强的关系,提出 Z 方向空间电荷

场的形成是影响激光诱导铌酸锂晶体优先畴成核的重要因素,并给出了定性的物理模型。该研究对于激光诱导铌酸锂晶体畴工程以及激光诱导铌酸锂晶体优先畴成核机制的研究具有重要的意义。

参 考 文 献

- 1 J. A. Armsrong, N. Bloembergen, J. Duncuing *et al.*. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric[J]. *Phys. Rev.*, 1962, **127**(6): 1918~1939
- 2 M. Marangoni, M. Lobino, R. Ramponi. Simultaneously phase-matched second- and third-harmonic generation from $1.55 \mu\text{m}$ radiation in annealed proton-exchanged periodically poled lithium niobate waveguides[J]. *Opt. Lett.*, 2006, **31**(18): 2707~2709
- 3 Hu Minyuan, Liang Xiaoyan, Zhao Baozhen *et al.*. Theoretical investigation on broad band semi-noncollinear optical parametric amplification in periodically poled lithium niobate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1): 146~150
- 4 胡志远,梁晓燕,赵宝真等. 周期性极化铌酸锂晶体中半非共线型宽带光学参变放大理论研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 146~150
- 5 G. Coppola, P. Ferraro, M. Iodice *et al.*. Visualization of optical deflection and switching operations by a domain-engineered based LiNbO_3 electro-optic device[J]. *Opt. Express*, 2003, **11**(10): 1212~1222
- 5 Jiang Jian, Li Xiaoqin, Feng Sujuan *et al.*. Investigation of conversion efficiency of widely tunable continuous-wave mid-ir difference frequency generation fiber-type laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 295~300
- 5 蒋建,李晓芹,冯素娟等. 光纤型宽带可调连续波差频产生中红外激光器转换效率的研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 295~300
- 6 V. Dierolf, C. Sandmann. Direct-write method for domain inversion patterns in LiNbO_3 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(20): 3987~3989
- 7 C. Sandmann, V. Dierolf. The role of defects in light induced domain inversion in lithium niobate[J]. *Phys. Status Solidi C*, 2005, **2**(1): 136~140
- 8 C. L. Sones, M. C. Wengler, C. E. Valdivia *et al.*. Light-induced order-of-magnitude decrease in the electric field for domain nucleation in MgO -doped lithium niobate crystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(21): 212901
- 9 M. Müller, E. Soergel, K. Buse. Influence of ultraviolet illumination on the poling characteristics of lithium niobate crystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(9): 1824~1826
- 10 M. C. Wengler, B. Fassbender, E. Soergel *et al.*. Impact of ultraviolet light on coercive field, poling dynamics and poling quality of various lithium niobate crystals from different sources [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(5): 2816~2820
- 11 M. C. Wengler, U. Heinemeyer, E. Soergel *et al.*. Ultraviolet light-assisted domain inversion in magnesium-doped lithium niobate crystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(6): 064104
- 12 Y. N. Zhi, D. A. Liu, W. J. Qu *et al.*. Wavelength dependence of light-induced domain nucleation in MgO -doped congruent LiNbO_3 crystal[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(4): 042904
- 13 W. J. Wang, Y. F. Kong, H. D. Liu *et al.*. Light-induced domain reversal in doped lithium niobate crystals[J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(4): 043105
- 14 E. P. Kokanyan, L. Razzari, I. Cristiani *et al.*. Reduced photorefractive in hafnium-doped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(11): 1880~1882
- 15 Chen Yunlin, Go Juan, Liu Xiaojuan *et al.*. A study on periodic

- poling of different compositions of $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(1): 156~159
陈云琳, 郭 娟, 刘晓娟 等. 周期极化掺镁不同组分 LiNbO_3 晶体的研究[J]. *物理学报*, 2004, **53**(1): 156~159
- 16 P. Minzioni, Il Cristiani, J. Yu *et al.*. Linear and nonlinear optical properties of Hafnium-doped lithium-niobate crystals[J]. *Opt. Express*, 2007, **15**(21): 14171~14176
- 17 L. Razzari, P. Minzioni, Il Cristiani *et al.*. Photorefractivity of hafnium-doped congruent lithium-niobate crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(13): 131914
- 18 E. P. Kokanyan. Hafnium-doped periodically poled lithium niobate crystals; growth and photorefractive properties [J]. *Ferroelectrics*, 2006, **1**(341): 119~124
- 19 Wang Hui. Development status of digital holography and its application in 3D display and detection [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(8): 19~25
王 辉. 数字化全息及其在三维显示和检测中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2009, **46**(8): 19~25
- 20 Zhi Ya'nan, Liu De'an, Qu Weijuan *et al.*. Ultraviolet laser-induced ferroelectric domain inversion in nearly-stoichiometric LiTaO_3 crystal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(12): 2220~2224
职亚楠, 刘德安, 曲伟娟 等. 紫外激光诱导近化学计量比钽酸锂晶体铁电畴反转[J]. *光学学报*, 2007, **27**(12): 2220~2224
- 21 Y. N. Zhi, D. A. Liu, J. F. Sun *et al.* Phase mapping of domain kinetics in lithium niobate by digital holographic interferometry[J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(2): 024106
- 22 Qu Weijuan, Liu De'an, Zhi Ya'nan *et al.*. Visualization of domain inversion region characteristics in $\text{RuO}_2 : \text{LiNbO}_3$ crystal by digital holographic interferometry[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(8): 4276~4281
曲伟娟, 刘德安, 职亚楠 等. 利用数字全息干涉术观察 $\text{RuO}_2 : \text{LiNbO}_3$ 晶体中畴反转的区域特性[J]. *物理学报*, 2006, **55**(8): 4276~4281
- 23 K. Buse. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and experimental methods[J]. *Appl. Phys. B*, 1997, **64**(4): 273~291
- 24 K. Buse. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals II: Materials[J]. *Appl. Phys. B*, 1997, **64**(4): 391~407