

二次电光材料钽铌酸钾系列晶体研究进展

王旭平, 王继扬, 刘冰, 杨玉国

(齐鲁工业大学(山东省科学院)新材料研究所, 山东 济南 250014)

摘要: 电光晶体材料是全固态激光器的基础材料之一, 可实现激光传播特性的调制, 电光调制具有效率高、稳定性好、响应快及无惯性等优势。新型高效电光晶体的发展, 对于全固态激光技术的发展和具有重要应用意义。作为一种性能优良的多功能晶体材料, 钽铌酸钾晶体具有显著的电光效应和光折变效应, 其发现和研究已有半个多世纪历史。以激光调制技术需求和电光晶体发展为背景, 从电光晶体材料理论出发, 系统回顾和介绍了钽铌酸钾系列晶体作为一种可实用化的二次电光晶体材料的研究进展。

关键词: 电光效应; 克尔效应; 电光晶体; 晶体生长; 钽铌酸钾晶体; 激光调制; 偏转器

中图分类号: O436.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)12-1159-10

Progress in Study of Potassium Tantalate Niobate Series Crystals as Quadratic Electro-Optic Material

WANG Xuping, WANG Jiyang, LIU Bing, YANG Yuguo

(Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China)

Abstract: Electro-optic crystal is one of the basic materials of all-solid-state laser, which can be used to modulate the laser propagation characteristic. Electro-optic modulation has a lot of advantages such as high efficiency, good stability, quick response and inertialessness etc. The development of novel highly efficient electro-optic crystal is of great significance for the development and application of all-solid-state laser technique. As a kind of multifunctional crystal material with excellent properties, potassium tantalate niobate crystal has remarkable electro-optic effect and photorefractive effect, which has been discovered and studied for more than a century. With the development of laser modulation technology and electro-optic crystal as the background, the research progress of potassium tantalate niobate crystal as a practical quadratic electro-optic crystal material is reviewed systematically in this paper.

Key words: electro-optic effect; Kerr effect; electro-optic crystal; crystal growth; potassium tantalate niobate crystal; laser modulation; deflector

1 电光效应和电光晶体

电光效应是在外加电场的作用下介质折射率发生变化的现象。根据材料折射率随外加电场变化关系的不同, 可以将电光效应分为两种。其中, 折射率的改变与外加电场成正比的效应称为线性电光效应或泡克耳斯(Pockels)效应, 折射率的改变与外加电场的平方成正比的效应称为二次电光效应或克尔(Kerr)效应^[1]。具有电光效应的晶体称为电光晶体。尽管在电场作用下, 介质折射

率变化不大, 但已足以引起光在晶体中的传播特性发生改变, 从而可以通过外场的变化达到光电信号互相转换或光电互相控制、相互调制的目的^[2]。

常用的激光调制方法有电光、声光、机械(棱镜)调制等, 其中电光调制由于效率高、稳定性好、响应快及无惯性等优势, 一直受到人们重视。电光调制主要依赖于具有电光效应的晶体材料, 利用电光晶体器件(如光开关、偏转器、脉冲输出等)实现激光的调制, 广泛应用于激光雷达、激光测距、生物医学显微成像等高精尖领域^[3-6]。电光晶体是一类具有重要应用的功能晶体, 新型高效电光晶体的发展, 对于激光技术, 特别是当前全固态激光技术的发展和具有重要应用意义。

自1960年激光技术诞生至今, 电光晶体一直是功能晶体研究领域的一个热点。我国的无机非线性光学晶体研究和应用领跑世界, 但是电光晶体的研究和应用远远落后于非线性光学晶体, 这是由于电光效应和电光晶体

收稿日期: 2019-04-03 修回日期: 2019-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51672164, 51202135, 51102158); 山东省重大科技创新工程项目(2018CXGC0412)

第一作者: 王旭平, 男, 1977年生, 研究员, 博士生导师

通讯作者: 王继扬, 男, 1946年生, 教授, 博士生导师,

Email: jywang@sdu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201904007

受制因素很多,电光应用涉及电场和光场的相互作用,器件施加电场方向,通光方向要求与晶体可使用的电光系数密切相关,也和电光晶体所属晶类的对称性密切相关,因此综合性能优良的实用电光晶体十分稀缺,目前可用的电光晶体有线性电光晶体和二次电光晶体两类^[2]。

晶体的电光效应是晶体内部极化率的累加,在外电场作用下,可以发生二阶、三阶甚至更高阶极化,一般认为,阶次越高的非线性调制,其非线性系数越小;线性电光效应对应于二阶极化,存在于 20 种非中心对称的点群中;二次电光效应对应于三阶极化,存在于所有对称性(32 个点群)的晶体中。对于线性电光效应,从对称性对电光效应及其应用影响来讲,在七大晶系 32 类点群中,实际只有立方、三方、四方、六方和正交晶系中少数几个晶类的个别电光系数可用^[2]。而实际应用还要由晶体可用电光系数的大小决定。也就是说,即使有一种晶体有大的、适当的电光系数,但其实际应用还与晶体的基本性质,如电导率、折射率、透过波段、抗光伤阈值及能否生长可用高光学均匀性的单晶相关。加之有些晶类在通光方向上可能存在旋光性,有些晶类需要自然双折射补偿,这使它们的电光过程变得更为复杂,一种晶体的实用性最后由其综合性质决定。这就是为什么线性电光晶体,特别是实用晶体的进展落后于其它功能晶体的内在原因,也是这类晶体应用和新电光晶体探索更为困难的重要原因。因此,长久以来电光调制研究的重点一直局限于线性电光材料和器件。常用的有磷酸二氘钾(KD_2PO_4 , DKDP)、铌酸锂(LiNbO_3 , LN)、偏硼酸钡(BaB_2O_4 , BBO)、磷酸钛氧钾(KTiOPO_4 , KTP)、磷酸钛氧铷(RbTiOPO_4 , RTP)和硅酸镓镧($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGS)等^[7,8]。这些晶体在应用方面各有优缺点,可以相互补充,基本可以满足常用光调 Q 开关等应用。目前,电光晶体的发展要满足激光技术扩展波段、高功率、高频率、低驱动电压及提高器件效率、减小体积的急切需求。

相对于线性电光晶体,人们对二次电光晶体的研究较少,这是因为二次电光效应属于三阶非线性,一般晶体材料的二次电光系数非常小(通常,二次电光效应比线性电光效应小 1~2 个数量级),一般认为二次电光效应及晶体由于电光系数小而并无实用价值,对于光调制应用来说非常困难。但二次电光效应的优势在于它不像二阶非线性效应要求晶体在结构上必须非中心对称,它不受对称性制约,可以存在于所有晶体点群中,这就大大拓展了电光晶体的研究范围。二次电光效应和二次电光晶体材料是一个亟待开发而又有重要科学意义和应用价值的研究领域。在高对称性点群,包括有对称中心的立方晶系点群中探寻和研究电光效应及其应用,可以为推

动功能晶体的认识和发展提供广阔空间。

2 铌酸钾晶体概述

铌酸钾($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, KTN)晶体是钽酸钾(KTaO_3 , KT)和铌酸钾(KNbO_3 , KN)两种晶体的无限固熔体混晶。在室温下, KTN 晶体根据组分不同既可以以顺电相(立方相)、又可以以铁电相(四方相或正交相)存在^[9]。晶体居里点可以通过 Ta 和 Nb 含量比调节,而晶体的各项物理性质也随组分不同而有所不同,所以可以通过调节晶体的组分调节晶体的物理性质,针对某一专门应用设计或优化晶体性能^[10],这是 KTN 晶体的特点和优点。由于其优异的电光性能和光折变性能, KTN 晶体在光束偏转器^[11]、Q 开关、高速光快门^[12]、全息存储、光强度调制器^[13]、光位相调制器^[14]等领域都有着广泛的应用前景。同时, KTN 还作为一种优异的薄膜材料、衬底材料有着广泛的应用^[15]。

KTN 单晶的生长与性能研究至今已有 60 余年的历史。早在 1960 年前后,美国 Bell 实验室、斯坦福大学相关研究机构的 Chen、Genusic、Treibwasser 等学者就成功制备出 KTN 单晶,并对其介电、压电特别是电光性能进行了较为系统的研究报道^[9,16,17],也是从那时起 KTN 晶体作为一种性能优异的电光和光折变材料为学者们所熟知。但由于 KTN 晶体的无限固熔体特性,生长组分均一、光学质量均匀的 KTN 晶体非常困难,因此很长一段时期有关 KTN 晶体的报道仅限于实验室研究,受限于晶体尺寸和质量,有关 KTN 晶体的研发和应用研究一直没有获得实质进展。在此期间爱尔兰的 Rytz 等和韩国的 Scheel 等针对 KTN 晶体的无限固熔体特性,在 1980~2004 的二十多年时间里研究采用熔盐法、顶部籽晶提拉法、缓冷法等多种技术改善晶体的均匀性^[18-20],从理论和实验上对 KTN 系列固熔体单晶的制备做出了杰出贡献,为 KTN 晶体的应用研究打下了基础;2000 年后,得益于前期学者们的不懈努力和晶体制备技术的进步,作为性能优异的电光调制材料, KTN 晶体开始从实验室研究逐步转向激光调制应用和器件设计研究。

国际上对 KTN 晶体的研究以日本 NTT 尖端技术株式会社和美国陆军实验室为代表。国内近十年对 KTN 晶体的研究主要集中在山东省科学院和哈尔滨工业大学。作者课题组已经可以生长出一英寸以上、内部无宏观缺陷的 KTN 晶体^[21],并于 2012 年首次发现了基于晶体 KTN 组分梯度的电光偏转现象^[22],这与 NTT 报道的空间电荷控制的电光偏转完全不同;2014 年,作者课题组报道了 Cu 掺杂可显著提高 KTN 晶体的介电常数和透过光斑质量^[23],这为 KTN 电光偏转性能的提高提供了一种新的调

节手段；此后陆续开展了基于组分梯度的电光偏转器和变焦透镜的设计、KTN 光开关和分束器等研究工作^[24]；2018 年底，利用快速退火对磁控溅射镀膜的 KTN 进行处理，开展了欧姆接触电极的制备工艺研究，并实现了基于空间电荷控制的电光偏转。

当前，激光技术发展急需扩展波段、高效率、低驱动电压、高效、紧凑(小型化)的电光调制器件；鉴于实用高性能线性电光晶体不易获得，而二次电光效应存在于所有对称性的晶体中，近年来国内外学者们以探索和开发二次电光效应和高效二次电光晶体为目标，以钙钛矿结构钽铌酸钾固熔体 KTN 系列晶体为研究对象，相继开展了二次电光晶体理论研究、固熔体晶体生长制备研究，发展新材料，研究新机理，探索新效应，将电光效应研究从二阶拓展到三阶；发展晶体生长技术，获得高质量晶体；设计制备新的电光调制器，探索新效应，为实用型二次电光晶体及器件提供了理论和材料基础，丰富了功能晶体材料学科。本文以激光调制技术和电光晶体材料发展为背景，系统总结了半个多世纪以来 KTN 系列晶体在晶体生长、性能表征和应用研究领域的进展。

3 KTN 系列晶体研究进展

3.1 高效二次电光晶体材料理论探索

传统理论认为二次电光效应属于三阶非线性，一般材料的二次电光系数都很小，没有实用价值。但二次电光效应的优势在于不受对称性制约，可存在于所有晶体点群中，这就大大拓展了电光晶体的选择范围。居里-外斯定律(Curie-Weiss law)是导电介质材料研究的一个重要定律，指出了材料的介电常数等物理性能在居里温度附近呈现异常突变的现象。研究表明：具有钙钛矿结构(Pm3m 点群)的 KTN 晶体符合居里-外斯定律(图 1)，即材料的介电常数在居里点附近有趋向于无穷大的特性： $\varepsilon_r \propto \frac{1}{T - T_c}$ ，而 KTN 晶体的二次电光系数 S_{ij} 与晶体的介电常数 ε 平方呈正比关系^[25]：

$$S_{ij} = g_{ij} \varepsilon_0^2 (\varepsilon_r - 1)^2 \approx g_{ij} \varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 = g_{ij} \varepsilon^2 \propto \frac{g_{ij}}{(T - T_c)^2} \quad (1)$$

式中， g_{ij} 为极光系数， ε_0 和 ε_r 分别为真空介电常数和相对介电常数， T_c 为晶体居里温度， T 为环境温度。式(1)表明 KTN 晶体的二次电光性能在居里相变点附近有异常增大、趋于无穷的现象。所以从理论上讲，可以选择在该材料的居里点附近，获得具有高的二次电光系数的晶体材料。

KTN 晶体具有目前已知材料中最大的二次电光系数，式(1)揭示了其高电光系数的来源。根据居里-外斯定律基本原理，从晶体物理基础理论出发，系统研究各种外

场(低频电场或静电场、应力或应变场、磁场、温度场等)对 KTN 晶体宏观和微观光学性质的影响，探究其优异二次电光性能的来源，可为二次电光材料的理论和实际研究提供广阔的空间。

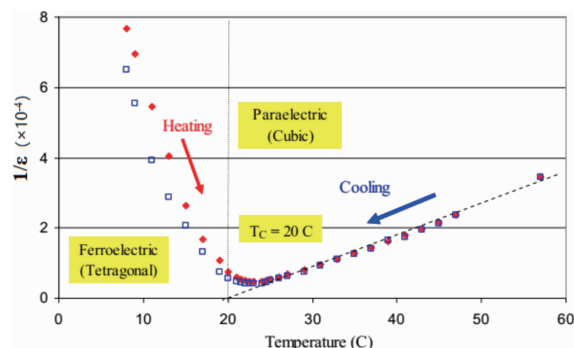


图 1 KTN 晶体的居里-外斯特性^[25]

Fig. 1 Curie-Weiss characteristic of KTN crystal^[25]

3.2 KTN 系列晶体的生长制备

KTN 晶体是 KT 晶体(熔点为 1350 °C)和 KN 晶体(熔点为 1050 °C)的无限固熔体系，其特点是整个体系没有固液同成分点(如图 2a 相图)^[10]，熔体法生长此类晶体时，生长温度和原料组分的波动都会导致晶体组分的变化，导致晶体组分不均，形成生长条纹等缺陷。同时，从生长温度到室温，KTN 会经历“立方-四方-正交”的相变(图 2b)^[25]，这既为设计、调控和优化具有所需特定性质的晶体提供了机遇，也给晶体生长带来了重大挑战。在经历相变点时，晶体产生不同类型畴并可能在晶体内部形成开裂和各种不同的缺陷，加之晶体生长温度场和工艺也对晶体质量影响较大，获得大尺寸、优质的 KTN 晶体十分困难，因此尽管 KTN 晶体的优异性质早为人们知晓，但其研究和应用一直受到很大限制。

二十世纪五六十年代开始，国外学者相继报道了多种生长制备 KTN 晶体的方法，其中包括漂晶法^[4]、水热法^[7]、顶部籽晶法^[9]、坩锅旋转法^[18]和温度梯度输运法^[19]等。在 20 世纪 90 年代初，山东大学晶体材料研究所曾以熔盐法、熔盐提拉法等不同晶体生长工艺生长出大尺寸高质量立方和四方 KTN 单晶，并对其铁电、电光、光折变性质进行了研究^[26, 27]。目前 KTN 晶体一般采用熔体法生长，最常用的生长方法有熔盐法，还有结合 KTN 特点在熔盐法基础上改进的一些方法，如熔盐提拉法、顶部籽晶法等，可以在较低温度下(低于 1200 °C)生长出较高质量的 KTN 晶体，是 KTN 晶体生长工艺的一大进步。但这两种方法的弊端也是显而易见的：生长周期过长(30 d 左右)，同时还存在溶剂挥发并腐蚀石英和耐火材料等问题，难以重复生长大尺寸晶体，对设备要求苛刻。这都在无形中增加了晶体的生长成本，限制了晶体的开发应用。

2006 年开始, 作者课题组开展了采用传统提拉法制备 KTN 系列晶体的研究(图 3)^[21]。晶体提拉法是最常见的晶体生长方法之一, 具有生长工艺简单、生长周期短

的优点, 有利于晶体的产业化应用; 采用提拉法生长 KTN 晶体还可以避免熔盐法生长晶体时出现的沿径向的浓度梯度问题^[11](图 3b)。

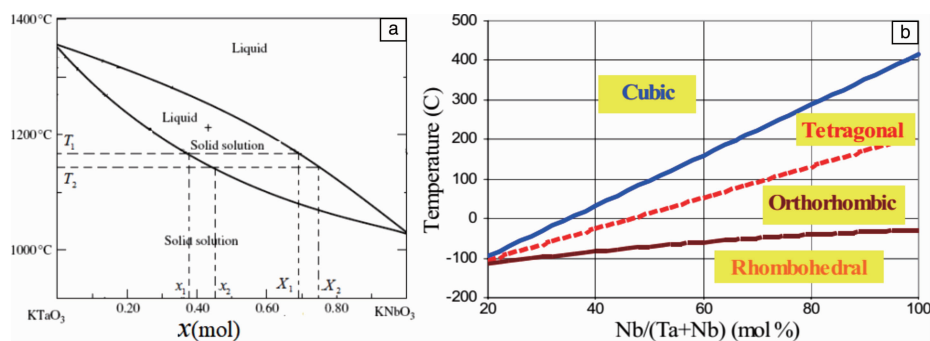


图 2 KTN 晶体相图(a)^[10]和相区(b)^[25]

Fig. 2 Phase diagram (a)^[10] and phase transition region (b)^[25] of KTN crystal

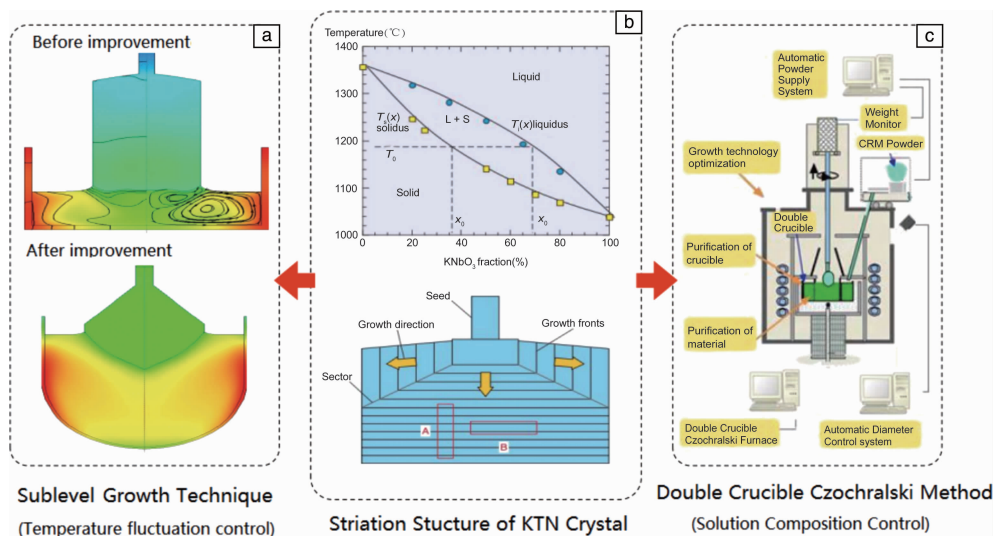


图 3 提拉法制备 KTN 系列晶体的工艺优化: (a)液面下过冷生长晶体技术^[21], (b)KTN 晶体条纹结构^[11], (c)双坩埚实时给料技术^[26]

Fig. 3 Process optimization of KTN crystal prepared by czochralski method: (a) sublevel growth technique^[21], (b) striation structure of KTN crystal^[11], (c) double crucible czochralski method^[26]

针对传统提拉法生长工艺, 作者课题组从以下方面做了探索和改进: 以理论模拟为指导, 研究晶体生长中的传质和传热过程, 控制生长界面, 设计并完善生长工艺; 研究原料配比与晶体质量的关系, 获得高质量晶体的配比形式, 解决 KTN 晶体结晶困难的瓶颈问题; 根据 KTN 无限固熔体特性, 采用大坩埚长小晶体技术改善晶体组分均匀性, 并发展了特有的恒温过冷液面下晶体生长技术(图 3a)^[21]、双坩埚实时给料工艺(图 3c)^[26]和晶体生长后处理工艺。作者课题组对采用提拉法生长 KTN 晶体的工艺进行改进, 不但是该晶体本身制备技术的突破, 对整个氧化物固熔体材料制备也有借鉴意义^[27]。

KTN 晶体生长过程中原料挥发、温度波动会导致离

子的分凝效应变动, 致使晶体中 Ta/Nb 分布不均, 形成生长条纹。恒温过冷液面下晶体生长技术和双坩埚实时给料工艺大大减轻了熔体组分和生长温度波动对晶体均匀性的影响, 提高了组分均匀性和光学质量。大坩埚生长小晶体的办法可以提高晶体质量, 但也增加了生产成本, 通过在提拉设备上增加的实时给料系统, 在晶体生长过程中实时加入与 KTN 晶体组分相同的原料以保持熔体组分的稳定, 既稳定了晶体组分又降低了成本^[26]。提拉法生长条件下, 尽管圆柱对称的温场对晶体外形有强烈的限制, KTN 单晶仍顽强地表现出其固有的生长习性和本征形态。如图 4 所示, 所有组分 KTN 晶体都呈四方柱状, 这符合立方相晶体的生长特性。X 射线衍射定向仪检测结果表明, 晶体主要显露面族为立方单形 $\{100\}$,

部分晶体另有 $\{110\}$ 面族出现, 未见其他单形显露。图 4 中上无色样品为生长的不同组分 KTN 晶体, 尺寸可以达到 $35\text{ mm} \times 37\text{ mm} \times 58\text{ mm}$, 是目前已知报道的最大尺寸之一。经检测, 生长 KTN 晶体组分波动可控制在 $10^{-5}/\text{mm}$ 量级, 满足激光器件应用要求。

利用离子掺杂方法进一步优化、改善 KTN 系列晶体的光学均匀性和综合物理性能。为优化 KTN 晶体的电光性能, 特别是提高晶体的光学均匀性, 降低晶体组分波动给器件应用与设计带来的不利影响, 并探索晶体在离子掺杂条件下各项物理化学性能的变化, 满足电光晶体材料多功能复合的要求, 作者课题组还重点针对居里点位于室温附近的 KTN 晶体进行了金属离子掺杂的研究, 将 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Sn^{4+} 等离子等单独或组合掺杂到 KTN 晶体中(图 4), 并对其物理性能进行对比, 发现离子掺杂可以有效增强 KTN 晶体的二次电光性能, 尤以 Cu^{2+} 为佳。 $\text{Cu}:\text{KTN}$ 晶体相对介电常数高达 40 000^[28], 是未掺杂 KTN 晶体的 2~3 倍, 二次电光系数 S_{11} 达到 $3.9 \times 10^{-14}\text{ m}^2/\text{V}^2$; 另外还发现, 离子掺杂可以明显改变晶体的折射率, 在晶体内部形成梯度折射率^[23]。

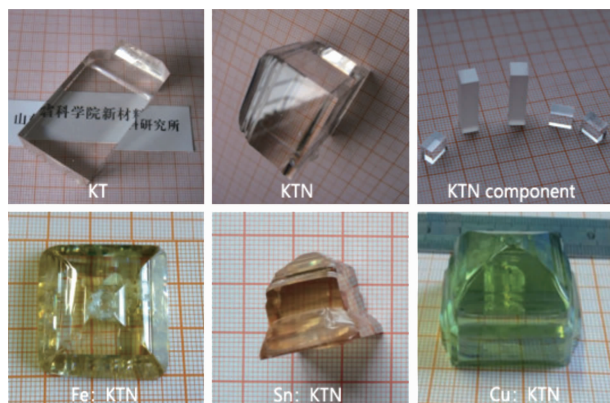


图 4 不同组分、尺寸、离子掺杂的器件级 KTN 原生晶体

Fig. 4 Device level as-grown KTN crystals with different compositions, sizes and doping ions

3.3 KTN 系列晶体综合物理化学性能表征

KTN 晶体 Ta 和 Nb 含量不同、掺杂离子不同, 实际上是一个晶体系列, 但长期以来, 针对 KTN 晶体性能表征往往只是针对某单一组分、单一应用, 缺乏系统性。为全面了解 KTN 系列晶体综合的物理化学性能, 结合作者课题组相关工作, 本文系统分析了不同组分、不同离子掺杂的 KTN 晶体的结晶学、光学、热学以及介电常数等物理化学性质, 以期对该材料作为新型全固态激光调制材料以及新型介电、压电材料做出综合评价。

3.3.1 KTN 系列晶体结晶学性能表征

相关研究表明, 室温下 KTN 晶体随组分不同既可以

以顺电相(立方相)、又可以以铁电相(四方相或正交相)存在。绝大部分组分的 KTN 晶体从高温到低温会经历“立方—四方—正交”的多次相变, 相变温度则随晶体组分不同而呈现有规律的变化, 而晶体的许多物理性质在相变点, 特别是居里点附近会呈现出突变特征, 同时可以通过调节晶体组分调节 KTN 晶体的居里点, 这给 KTN 晶体的应用带来很大优势, 可以针对某一特定应用设计某一特定组分的 KTN 晶体。

为系统了解 KTN 系列晶体组分与特性间的关系, 结合作者团队相关工作, 本文系统分析了 Nb 组分含量(即 x 值)从 0~1 的 20 余种不同组分配比的 KTN 单晶和 10 余种不同离子掺杂的 $M:\text{KTN}$ 晶体, 并采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)等表征测试手段对晶体的结晶学特性进行综合表征。图 5a 和 5b 分别是不同组分 KTN 晶体粉末的 XRD^[21] 和高分辨 XRD(HXRD)^[21] 图谱, 从图中可见, 衍射峰型良好, (100)晶面半峰宽(FWHM)仅 20 s 左右, 这表明晶体具有良好的结晶完整性。为了探明晶体内部组分的均匀性, 分别采用电子探针(EPMA)(图 5c)和原子力显微镜(AFM)(图 5d)测量和观察了 KTN 晶体(100)晶面组分波动和形貌情况, 结果表明 Nb 组分波动可控制在 $10^{-5}/\text{mm}$ 量级, 符合光学晶体应用需求^[26]。

3.3.2 KTN 系列晶体基本物性表征

KTN 晶体的线性光学(图 6a)、电学(图 6b~6d)、热学(图 6e)及拉曼光谱(图 6f)等基本性质均随晶体组分呈现有规律的变化。晶体的折射率 n 随 Nb 含量的升高而增大, 入射波长为 1539 nm 时, n 从 $\text{KTa}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_3$ 晶体的 2.1692 增加到 $\text{KTa}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}\text{O}_3$ 晶体的 2.1896^[10]; 透过光谱检测显示 KTN 晶体在 370~3000 nm 波段透过率良好, 没有明显吸收^[29]; 晶体介温谱曲线显示介电常数在居里点附近呈反常增大的特征(图 6c)^[24]; KTN 晶体的密度 ρ 随 Nb 增大而近似线性减小; 晶体的热学性质研究不但为晶体应用, 同时也为晶体生长工作提供了重要依据, KTN 晶体的熔点随 Nb 增多而下降, $\text{KTa}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}\text{O}_3$ 和 $\text{KTa}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}\text{O}_3$ 晶体的熔点分别为 1536.9 和 1520.61 K(图 6e)^[30]。求解 Jackson 因子的结果表明 KTN 晶体是以凹界面生长的, 热膨胀研究表明立方相 KTN 晶体的热膨胀系数近似呈各向同性, KTN 晶体具有较大的热扩散和热传导系数, KTaO_3 、 $\text{KTa}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}\text{O}_3$ 和 $\text{KTa}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}\text{O}_3$ 晶体热传导系数分别为 8.551, 5.592, 4.489 W/(m·K), 这对晶体的激光应用和生长都是有利的。了解晶体的各种基本物理性质, 对晶体生长和应用具有指导作用, KTN 晶体的光、热、电学等基本物理性质的研究为激光调制器件的研究和开发提供了必要的基础条件。

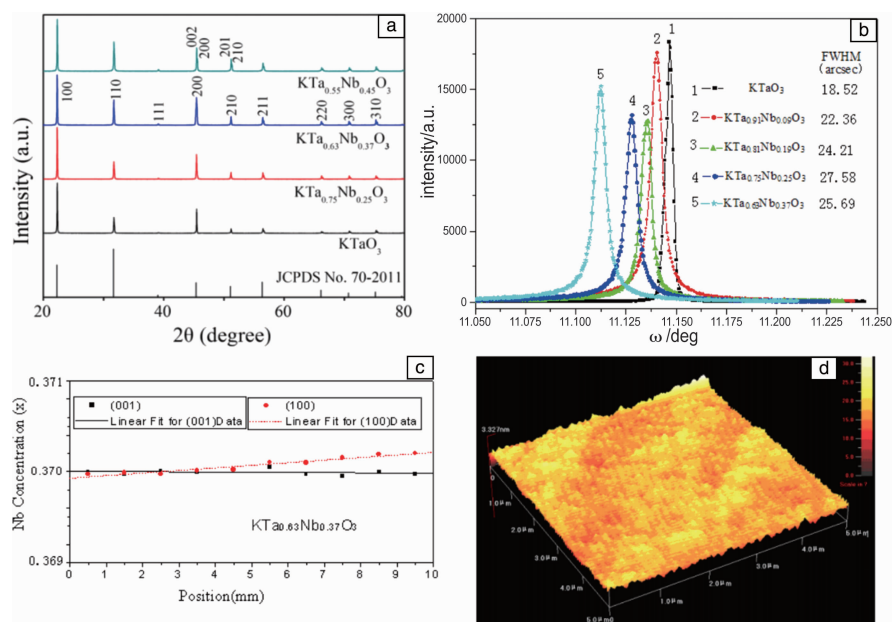


图 5 KTN 系列晶体结晶完整性表征: (a) XRD 图谱^[21], (b) HXRD 图谱^[21], (c) 电子探针组分测试结果^[26], (d) AFM 照片^[26]

Fig. 5 Crystalline characterizations of KTN series crystal: (a) XRD pattern^[21], (b) HXRD pattern^[21], (c) EPMA measurement result^[26], (d) AFM image^[26]

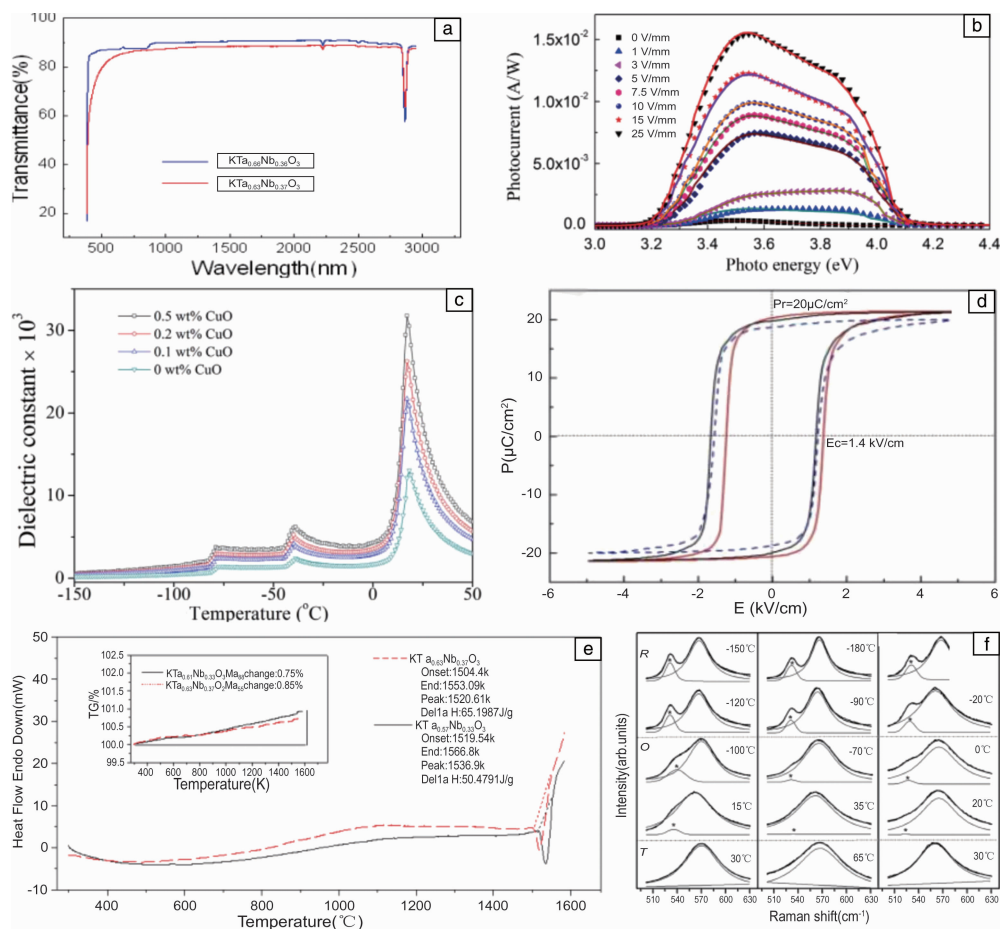


图 6 KTN 晶体综合物理性能表征: (a) 透过谱^[29], (b) 光电流谱^[31], (c) 介电谱^[24], (d) 电滞回线^[24], (e) 热重/差热曲线^[30], (f) 拉曼光谱^[32]

Fig. 6 Physical performance characterization of KTN crystal: (a) transmission spectra^[29], (b) photocurrent spectra^[31], (c) dielectric vs temperature curves^[24], (d) ferroelectric hysteresis loops^[24], (e) ETA/TC curves^[30], (f) Raman spectra^[32]

3.3.3 KTN 晶体光谱、介电、铁电及压电性能测试

如图 6a 的吸收光谱测试所示, KTN 及 $M:KTN$ 晶体透过范围覆盖紫外、可见和近红外波段, 仅在 2800 nm 附近有一个吸收峰, 具有很高的透过率, 这对晶体的光学应用是非常有利的^[29]。KTN 晶体的吸收边在 380 nm 附近, 且晶体在 3.2~4 eV 光源辐照下存在明显的感应光电流, 测试发现 KTN 晶体在 107 Hz 断路频率下具有最大的感应光电流, 感应光电流的大小随外加电场的增大而明显增大(图 6b)^[31]。

研究显示, KTN 晶体以及掺杂 KTN 晶体的介电常数特征都符合居里-外斯定律, 即晶体性质在居里点附近呈现出异常突变, 而 KTN 晶体的二次电光系数是介电常数的函数, 所以晶体的二次电光系数也会在居里点附近呈现异常突变(图 6c)^[24]。这一方面可以利用晶体在居里点附近的优异电光性能, 设计供室温下使用的电光器件, 但同时也要要求晶体应用过程需要精确的温度控制, 给器件设计带来了不便。确定了 Nb 组分含量为 0.37~0.39 左右的 KTN 晶体在室温附近具有最优的电光效应, 可以利用该晶体优异的电光性能制作在室温下应用的电光器件。对于 $KTa_{0.63}Nb_{0.37}O_3$ 晶体, 通过拉曼光谱测得单斜-正交相变温度为 175 K, 正交-四方相变温度为 210 K, 四方-立方居里温度为 250 K(图 6f)^[32]; 利用热膨胀测试验证了相变温度, 发现在 77 K, 电滞回线测量结果显示: 剩余极化为 $15 \mu C/cm^2$, 矫顽场为 2.5 kV/cm(图 6d)^[24], 揭示了 KTN 晶体在无铅压电领域具有广阔的应用前景。

3.3.4 KTN 晶体作为新型电光调制材料的综合分析评价

立方相 KTN 晶体的点群为 $m3m$, 空间群 $Pm3m$, 在对称性影响下, 其电光系数只有 3 个独立分量 h_{11} , h_{12} 和 h_{44} , 该晶类的电光系数矩阵(\mathbf{h}_{mn})如式(2):

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{12} & 0 & 0 & 0 \\ h_{12} & h_{11} & h_{12} & 0 & 0 & 0 \\ h_{12} & h_{12} & h_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & h_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & h_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{44} \end{pmatrix} \quad (2)$$

从上式电光系数张量矩阵出发, 可以推导并设计二次电光系数的测量方法, 得到不同组分 KTN 晶体的电光系数矩阵^[10]。其中, $KTa_{0.75}Nb_{0.25}O_3$ 的电光系数矩阵为:

$$\begin{pmatrix} 4.932 & -1.569 & -1.569 & 0 & 0 & 0 \\ -1.569 & 4.932 & -1.569 & 0 & 0 & 0 \\ -1.569 & -1.569 & 4.932 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4.724 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4.724 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4.724 \end{pmatrix}$$

$KTa_{0.63}Nb_{0.37}O_3$ 的电光系数矩阵为:

$$\begin{pmatrix} 6.734 & -1.866 & -1.866 & 0 & 0 & 0 \\ -1.866 & 6.734 & -1.866 & 0 & 0 & 0 \\ -1.866 & -1.866 & 6.734 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6.484 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6.484 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6.484 \end{pmatrix}$$

基于 KTN 二次电光效应基本机理, 探明二次电光效应随温度、电场等外部环境的变化特征, 可以建立 KTN 系列晶体的组分、晶向、掺杂、电光性能之间的关系, 确定 KTN 晶体二次电光效应的最佳组分和最佳使用条件。作者课题组确定了 Nb 组分含量为 0.37~0.39 左右的 KTN 晶体, 沿(001)晶向垂直于电场方向通光, 可实现室温附近最优激光性能调制^[24]; 探索晶体掺杂条件下离子种类、浓度对晶体二次电光效应的影响规律, 确定了 Cu、Fe 离子的低浓度掺杂(0.5%~1%, 原子百分数)可有效增强 KTN 系列晶体的二次电光性能、改善晶体的光学均匀性。

4 基于 KTN 晶体二次电光效应的激光调制研究

在对 KTN 晶体各项物理性质, 特别是晶体二次电光效应研究的基础上, 利用晶体的二次电光效应可以实现对激光传播方向、强度、相位等特征的调制, 并制备出高效电光调制器件。

(1) 激光偏转调制。基于 KTN 晶体二次电光效应的激光偏转研究是目前国际上激光偏转调制技术研究的一个热点。日本 NTT 公司针对激光无惯性扫描技术的应用要求, 开展了 KTN 晶体在较低电压下激光光束的偏转实验和光束自聚焦实验, 探索二次电光效应下电场在 KTN 晶体中的分布机理和激光在晶体中的传播机制。采用空间电荷控制技术实现激光轴向偏转, 调制效率可达 250 mrad/kV(图 7a), 其调制效率是 LN 晶体棱镜调制的近百倍。图 7b 是基于电场控制的 KTN 晶体自聚焦透镜的示意图^[33]。基于 KTN 晶体二次电光效应的激光偏转调制由于高效率、无惯性(电场控制)、快响应等优势, 具有广阔的应用前景, 目前 NTT 公司已将该技术和产品应用于平板印刷扫描、医学成像等领域。

(2) 激光强度、相位调制。目前利用电光效应实现激光强度、相位调制一般是针对具有线性电光效应的单轴晶, 如磷酸二氢钾(KDP)、LN 等, 利用其纵向电光或横向电光效应实现对激光强度、相位等性能的调制, 而针对二次电光效应实现这些性能调制的研究很少。针对 KTN 晶体的特点, 系统研究了基于二次电光效应的电光

调制的实验方法和作用原理, 实现了基于 KTN 晶体二次电光效应的激光强度、相位调制, 设计的 KTN 电光开关成功实现了百伏以内 He-Ne 激光开合, 最低半波电压仅

75 V, 调制效率较 LN、KDP 等传统线性电光开关提高了两个数量级^[34], 表明 KTN 晶体在激光调制领域具有重大应用前景。

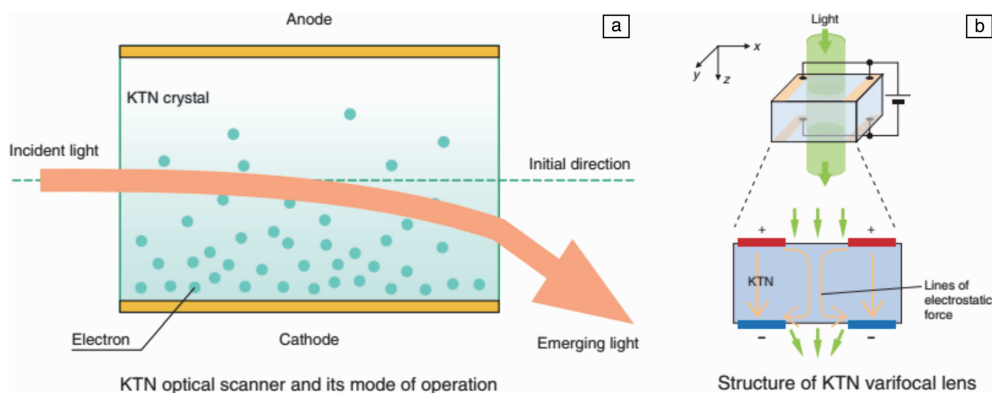


图 7 KTN 晶体空间电荷控制效应偏转调制及其应用^[33]

Fig. 7 Deflection modulation based on the space-charge-control effect of KTN crystal and application^[33]

(3) 离子掺杂型 KTN 晶体的新现象、新机理研究。2012 年, 作者课题组在利用 Cu:KTN 晶体进行激光偏转调制实验时, 在部分样品中意外发现了垂直于电场偏转方向的横向偏转现象^[22], 该偏转现象与图 7 中空间电荷控制效应下的 KTN 光偏转现象有明显不同: 一是激光的偏转方向垂直于电场; 二是反转电场方向时, 激光的偏转方向不变(图 8 水平方向, 即 Cu:KTN 晶体 b 向所示)。作者课题组对这一反常的激光偏转现象进行了深入细致的研究, 确定这一反常偏转是晶体内部梯度折射率效应和 KTN 晶体电光效应交互作用的结果^[23, 24]。由于 Cu 离子的分布不均和 Ta/Nb 离子在晶体内部的波动, Cu:KTN 晶体在某些特定方向上会产生一个非常大的梯度折射率, 激光沿晶体传播时会沿这个折射率梯度向折射率大的方

向偏转, 二次电光效应作用下, 晶体的本征梯度折射率的大小会根据电场的大小产生变化, 从而使激光传播方向发生相应的改变, 这就是横向偏转的物理机制。

利用梯度折射率效应和二次电光效应的相互作用, 可以实现激光调制模式的创新, 如图 8 所示, 作者课题组在同一 Cu:KTN 样品的不同方向上分别实现了对激光传播方向和强度的调制^[24], 且调制效率均达到了国际先进水平, 这一发现对激光调制器件的小型化和集成化具有重要意义。

基于 Cu:KTN 晶体二次电光效应和梯度折射率效应相互作用的激光横向偏转现象是一个首创性的科学发现, 可为 KTN 晶体应用于激光调制领域提供新的理论基础和实验设计方案, 对二次电光晶体材料的应用具有重要的理论和实际意义。

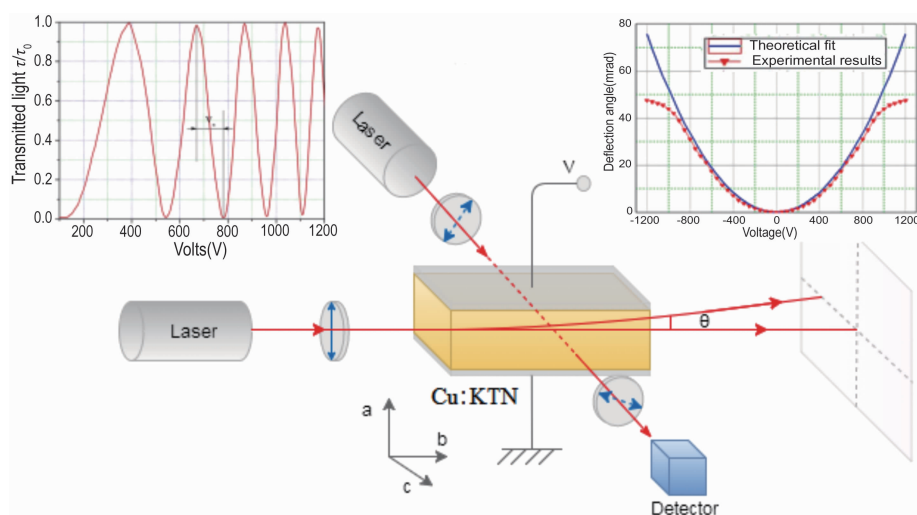


图 8 Cu:KTN 晶体反常激光调制示意图^[24]

Fig. 8 Schematic of abnormal laser modulation of Cu:KTN crystal^[24]

5 结 语

基于 KTN 系列晶体二次电光效应的材料制备和激光调制及应用研究打破了人们对二次电光晶体材料难以实用的传统认识,从理论和实践上发展和丰富了功能晶体材料学科。基于 KTN 晶体二次电光效应的电光调制技术在降低驱动电压、减小器件尺寸方面更具优势,更能满足未来激光器宽波段、小型化、集成化发展的需要,可以为新型电光晶体器件的设计和发展提供理论指导和实验依据,推动我国激光技术的发展。

国际上,以日本 NTT 公司为代表的相关研究机构对

KTN 晶体的综合性能和应用前景做了系统评估,结果显示:与传统的棱镜(机械)调制和声光调制相比(图 9a),基于 KTN 晶体二次电光效应的激光调制技术在调制效率方面远高于前两者。声光调制技术响应快但调制波段窄,机械调制技术调制波段宽但有惯性影响,且响应时间慢,这是限制二者应用的难以克服的瓶颈问题,而 KTN 电光调制技术则完美地解决了这一问题,实现了宽波段、快响应调制。相比于目前应用较为广泛的线性电光调制技术(图 9b),基于 KTN 晶体二次电光效应的电光调制技术在透光波段、调制效率和响应时间等诸多方面也都具有明显优势^[34]。

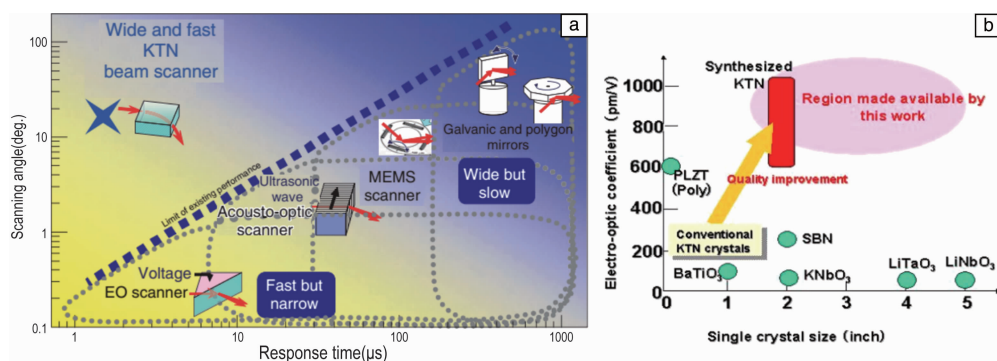


图 9 机械调制和声光调制技术(a), KTN 晶体二次电光调制与线性电光调制(b)性能对比^[34]

Fig. 9 Performance comparison: (a) mechanical modulation and acousto-optic modulation, (b) quadratic E-O modulation of KTN crystal and linear E-O modulation^[34]

近 30 年来,国内山东大学、哈尔滨工业大学和山东省科学院等多家单位经过长期不懈努力,成功突破了国外技术封锁,发展并优化了 KTN 晶体生长工艺,解决了原料挥发、非一致熔融、相变等晶体的生长瓶颈对晶体质量、尺寸以及利用率的限制,获得了高质量、大尺寸单晶;并在此基础上设计了适合二次电光效应的 KTN 电光调制器件,制备了适合在室温下使用的超低电压电光开关和位相调制器件,实现了百伏电压内光开关设计及百伏电压内激光传播方向、强度以及相位等特征的调制。作者课题组还利用 Cu:KTN 晶体制备了基于 KTN 晶体二次电光效应和梯度折射率效应交互作用的激光横向偏转调制器,其调制效率达到了国际先进水平,为激光无惯性扫描研究提供了新的思路和实验方法。

KTN 晶体的优异性能已引起了国内外相关学者的关注,中国科学院上海光学精密机械研究所、中国科学院光电技术研究所、南开大学现代光学所等单位分别就 KTN 激光调制技术用于激光相控雷达扫描^[35]、航天遥感^[36]和激光微纳加工^[37]等领域开展了卓有成效的研究,基于 KTN 晶体二次电光效应的电光调制技术有望引起相关领域的变革性创新和突破。

目前 KTN 晶体的研究主要集中在优化光学质量和提

高二次电光性能方面,高二次电光系数、大尺寸、高光学质量晶体的获得依旧是 KTN 晶体元器件研发和应用的关键。综合国内外的研究现状和发展动态,总体来讲,阻碍 KTN 电光偏转器件应用的基本关键技术和科学问题还是材料制备和机理深入问题:① 国内对光偏转的研究大多都是基于组分梯度的,而由于基于空间电荷控制的电光偏转对晶体光学均匀性和电极制作工艺要求苛刻,研究较少;② 国内的研究多停留在静态和低频电场条件下,对高频电场下 KTN 晶体的介电特性、二次电光性质、光束偏转机理及光电功能器件设计等方面的研究鲜有涉及;③ 国内对居里点附近纳米极性微区的形成机制、演化规律及引起的光散射、介电增强等新的非线性光学效应缺少关注。下一步需要通过数值模拟等手段优化晶体生长工艺,利用双坩埚实时给料和自动等径控制生长技术解决组分条纹问题;借助掺杂和快速退火技术探索欧姆接触电极的制作工艺,利用第一性原理计算阐明欧姆接触的形成机理;从电场作用下 KTN 晶体内部的空间电荷分布入手,用理论和实验手段探明电荷分布随电压和频率变化的规律及对空间电场和二次电光效应的影响,建立一种适用范围更广的基于空间电荷控制的二次电光偏转理论模型;通过研究 KTN 晶体在顺电-铁电

相变居里点附近从纳米极性微区到极化畴的动态演变特性,建立外电场下极性纳米微区(PNR)取向密度重新分布模型,探讨其对二次电光系数的影响机制;系统阐明高频电场下新出现的电光偏转特性背后的机理,并提出相应的性能调控方案,以推进 KTN 高频电光偏转器件的实用化进程。

参考文献 References

- [1] 蒋民华. 晶体物理[M]. 北京: 北京科学出版社, 1980.
JIANG M H. Crystal Physics[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1980.
- [2] 王继扬, 郭永解, 李静, 等. 中国材料进展[J], 2010, 29(10): 49-57.
WANG J Y, GUO Y J, LI J, *et al.* Materials China[J], 2010, 29(10): 49-57.
- [3] MAKOTO T. Solid State Communications[J], 2015, 221(1): 33-35.
- [4] GEUSIC J E, KURTZ S K, VAN UITERT L G, *et al.* Applied Physics Letters[J], 1964, 4(1): 141-143.
- [5] XU J, ZHI Y N, WANG X P, *et al.* Proceedings of SPIE[J], 2012, 8520: 1-7.
- [6] 刘冰, 王旭平. 强激光与粒子束[J], 2012, 24(2): 261-266.
LIU B, WANG X P. High Power Laser and Particle Beams[J], 2012, 24(2): 261-266.
- [7] ROTH M, ANGERT N, TSEITLIN M. Optical Materials[J], 2004, 26: 465-470.
- [8] ROTH M, ANGERT N, TSEITLIN M. Optical Materials[J], 2006, 28: 71-76.
- [9] CHEN F S, GEUSIC J E, KURTZ S K, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 1966, 37(1): 388-398.
- [10] 王旭平. KTN 系列晶体的生长及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2008: 3.
WANG X P. Growth and Properties Investigation of KTN Series Crystals[D]. Jinan: Shandong University, 2008: 3.
- [11] NAKAMURA K. NTT Technical Review[J], 2007, 5(9): 1-7.
- [12] NAKAMURA K, MIYAZU J, SASAKI Y, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2008, 104: 013105.
- [13] FOWLER V J, BUHRER C F, BLOOM L R. Proceedings of IEEE[J], 1964, 52(2): 193-194.
- [14] EMBUTSU K, NAKAMURA K, TOYODA S, *et al.* IEIC Technical Report[J], 2005, 105(27): 33-38.
- [15] 吴剑. 钽酸钾(KTaO₃)晶体的生长、表征及其应用[D]. 济南: 山东大学, 2008: 56.
WU J. Growth, Characterization and Application of Potassium Tantalate (KTaO₃) Crystal[D]. Jinan: Shandong University, 2008: 56.
- [16] GENUSIC J E, KURTZ S K, NELSON T J, *et al.* Applied Physics Letters[J], 1963, 2(10): 185-187.
- [17] TREIBWASSER S. Physics Review[J], 1959, 114: 63-70.
- [18] RYTZ D, SCHEEL H J. Journal of Crystal Growth[J], 1982, 59(1): 468-472.
- [19] SCHEEL H J, SWENDSEN R H. Journal of Crystal Growth[J], 2001, 233(1): 609-614.
- [20] SCHEEL H J. Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology[J], 2004, 14(4): 174-186.
- [21] WANG X P, WANG J Y, ZHANG H J, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2006, 293: 398-403.
- [22] 王旭平, 刘冰, 于浩海, 等. KTN 晶体二次电光效应反常激光偏转现象[C]//中国硅酸盐学会. 第十六届全国晶体生长与材料学术会议论文集. 合肥: 中国硅酸盐学会, 2012: 25-31.
WANG X P, LIU B, YU H H, *et al.* Anomalous Laser Deflection Phenomena in KTN Crystal[C]// Chinese Ceramic Society: Proceedings of the 16th Crystal Growth and Material Science of China. Hefei: Chinese Ceramic Society, 2012: 25-31.
- [23] WANG X P, LIU B, YANG Y G, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2014, 105: 051910.
- [24] WANG X P, LIU B, YANG Y G, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2017, 468: 356-360.
- [25] FOSHEE J, TANG S, TANG Y, *et al.* Proceedings of SPIE[J], 2007, 6709: 1-9.
- [26] WANG X P, LIU B, YANG Y G, *et al.* Materials Research Innovations[J], 2014, 18: 334-339.
- [27] WANG J Y, GUAN Q C, WEI J Q, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 1992, 116(1): 27-36.
- [28] GUAN Q C, WANG J Y, LIAN Y, *et al.* Applied Physics Letters[J], 1993, 63(16): 2186-2188.
- [29] WANG X P, WANG J Y, LIU B. Advanced Materials Research[J], 2011(306/307): 352-354.
- [30] WANG X P, WANG J Y, ZHANG H J, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2008, 103: 033513.
- [31] WANG X P, YANG Y G, ZHANG Y Y, *et al.* Optical Materials[J], 2015, 46: 175-178.
- [32] ZHANG N N, WEI R S, WANG J Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 531: 14-17.
- [33] KAZUNORI N, MIYAZU J, YAGI S. NTT Technical Review[J], 2009, 7(12): 1-8.
- [34] NAKAMURA K. NTT Technical Review[J], 2007, 5(9): 1-8.
- [35] 帖栋修, 刘博, 王旭平. 光学学报[J], 2017, 37(10): 1025001.
TIE D X, LIU B, WANG X P. ACTA Optica Sinica[J], 2017, 37(10): 1025001.
- [36] ZHANG X, LIU H L, WANG X P, *et al.* Optics Express[J], 2017, 25(23): 28776-28782.
- [37] ZHANG X, HE S, ZHAO Z, *et al.* Scientific Reports[J], 2018, 8: 2892.

(编辑 吴 锐)