

分类号 _____ 密 级 _____

UDC _____

学 位 论 文

光学超晶格在光参量振荡器中的应用

(题名和副题名)

高志达

(作者姓名)

指导教师姓名、职务、职称、学位、单位名称及地址 祝世宁 教授
南京大学物理系 南京市汉口路22号

申请学位级别 博士 专业名称 凝聚态物理

论文提交日期 2007 年 月 日 论文答辩日期 2007 年 05 月 29 日

学位授予单位和日期 南 京 大 学 2007年6月15日

答辩委员会主席 朱永元 教 授

评阅人 朱永元 教 授

张家雨 教 授

何京良 教 授

秦亦强 教 授

董锦明 教 授

----- 年 月



目 录

中文摘要	1
英文摘要	3
第一章 前言	6
参考文献	9
第二章 化学计量比钽酸锂、掺镁化学计量比钽酸锂超晶格的制备	10
§ 2.1 钽酸锂的结构和物性简介	10
§ 2.1.1 钽酸锂晶体的结构	10
§ 2.1.2 钽酸锂晶体的物性	12
§ 2.2 介电体超晶格和准位相匹配理论	16
§ 2.2.1 介电体超晶格简介	16
§ 2.2.2 准位相匹配理论	16
§ 2.3 室温极化技术和光学超晶格制备	17
§ 2.4 SLT 和 MgSLT 超晶格制备	22
小节	27
参考文献	28
第三章 以光学超晶格为变频晶体的光学参量振荡器	31
§ 3.1 光学参量振荡器简介	31
§ 3.1.1 OPO 技术	32
§ 3.1.2 OPO 工作原理	32
§ 3.1.3 OPO 主要性能指标	34
§ 3.1.4 准位相匹配光学参量振荡器 (QPM-OPO)	35
§ 3.2 多周期 SLT 光学参量振荡器	35
§ 3.3 多周期 SLT 可见光-中红外光光学参量振荡器	42
§ 3.4 周期 MgSLT 光学参量振荡器	53
小节	59
参考文献	60



第四章 光学参量振荡方法获得 RGB 三色激光器.....	63
§ 4.1 级联周期 SLT-RGB 三色激光器.....	65
§ 4.2 准周期 MgSLT-RGB 三色激光器.....	72
小节.....	74
参考文献.....	75
第五章 总结.....	77
附录.....	79
致谢.....	82



摘 要

近年来，全固态激光器和准位相匹配材料（周期极化晶体，光学超晶格）研究发展迅速。本论文以全固态激光技术及准位相匹配光参量频率转换理论为基础，采用二极管泵浦的全固态激光器为泵浦源，以化学计量比钽酸锂光学超晶格等为变频晶体研制在可见光和近、中红外波段的光学参量振荡激光器。在此基础上，利用光参量共振和和频的级联非线性变频过程，研制出能同时实现红绿蓝三基色输出的全固态激光器，本论文涉及如下几个方面研究内容：

1. 通过对大量实验的分析总结，我们改进了在室温条件下极化制备光学超晶格的方法，采用低电压多脉冲极化化学剂量比钽酸锂（极化电压：3 KV/mm）和掺镁化学剂量比钽酸锂（极化电压：1 KV/mm）。通过对模板占空比的调整和单次极化电量（单次极化电量 0.5-1 μC ）的控制成功制备出各周期占空比都接近 1:1 的多周期掺镁化学剂量比钽酸锂超晶格，提高了样品的良品率和实验成功率，使可见光波段的高效率可调谐激光器制造成为可能。
2. 以 1064 nm 红外光为泵浦光源，采用掺镁钽酸锂超晶格为变频晶体，利用对信号光高反射率腔镜实现低阈值（15 mW）红外光光学参量振荡激光器，信号光波长可调范围从 1.44 μm 到 1.58 μm ，闲置光波长可调范围从 3.28 μm 到 4.11 μm 。
3. 以 532 nm 绿光为泵浦光源，采用化学计量比钽酸锂超晶格为变频晶体，研制出可见光—中红外光光学参量振荡激光器。利用不同超晶格周期，并辅助以温度调节，能实现从可见光（650 nm）到中红外光（3 μm ）范围调谐输出。利用短谐振腔（腔长 30 mm）实现能量转换效率达到 49%。采用在谐振腔中加入分光光栅的方法压缩参量光线宽，在信号光波长为 713.6 nm 处，线宽小



于 0.06 nm。由于化学计量比钽酸锂晶体仍然存在较弱的光折变现象，该参量振荡激光器可应用温度范围为 90 °C—200 °C。

4. 以 532 nm 绿光为泵浦光源，采用掺镁化学计量比钽酸锂为变频晶体，实现转换效率达到 60% 以上的宽调谐光学参量振荡器。使用单个周期掺镁化学计量比钽酸锂超晶格，在 30 °C—200 °C 的温度区间，获得从 855 nm 到 1410 nm 的参量光连续可调谐输出，输出信号光功率达到 1 W，总参量光达到 1.52 W。在接近室温 (36 °C) 下，持续时间大于 10 小时，输出光的功率稳定度非常好，
5. 在可见光光学参量振荡激光器的基础上，成功研制出利用光参量振荡方法实现的红绿蓝三色激光器。以 532 nm 绿光为泵浦光源，采用一块化学计量比钽酸锂晶体上的级联周期结构来同时实现光学参量振荡和光学和频两个变频过程，避免了温度失配问题，实现红绿蓝三基色同时输出。其显色范围覆盖人眼所能观察到的色彩空间的 66.5%。从泵浦光到白光的转换效率为 30%，到准白光的转换效率为 45%，亮度分别达到 80 lm 和 129.5 lm。



Abstract

In the past decades, great progresses have been achieved on diode-pumped solid state (DPSS) lasers and quasi-phase matching (QPM) materials (Example: stoichiometric LiTaO_3 (SLT)). Based on optical parametric frequency conversion and QMP theory, compact and efficient optical parametric oscillators (OPOs) for the visible to mid-infrared region have achieved by using the periodically poled SLT (PPSLT) and other nonlinear materials pumped by DPSS. A red, green, and blue (RGB) laser source based on cascaded QPM wavelength conversion is set up. The major contents are as follows:

1. In the research of optical superlattice, the electrical poling technique at room temperature is a basic method. The SLT and MgSLT crystal was poled at room temperature by multi-pulse field technique. We studied the poling condition of polarization reversion of SLT and MgSLT. By optimizing polarization condition, the multi-periodic MgSLT superlattices with large area and perfect duty cycle have been successfully fabricated.
2. Pumped by a co-diode-pumped, acousto-optically Q-switched Nd:YAG laser operating at $1.064\mu\text{m}$, we produced a compact, all-solid-state, widely tunable mid-infrared optical parametric oscillator by using the periodically poled 5mol.% MgO doped LiNbO_3 with multiple-channel structure design. Additionally, wide tunability from 1.44 to $1.58\mu\text{m}$ at the signal beam wavelength and from 3.28 to $4.11\mu\text{m}$ at the idler beam wavelength was achieved by changing the temperature and translating the crystal at the same time.
3. A compact and efficient OPO form the visible to near-infrared region based on



PPSLT pumped by a frequency-doubled multikilohertz Q-switched Nd:YAG laser was established. Up to 61% photon conversion with a 71% slope efficiency for photon conversion from 532 nm to the signal radiation was measured. We observed that the efficient conversion diminished the potential for photorefractive damage induced by the 532 nm radiation in the crystal and made sustained operation of the OPO device possible.

4. We set up successfully a high-power 532 nm-pumped multikilohertz nanosecond optical parametric oscillator by using a periodically poled 1.0 mol.% MgO-doped SLT crystal, and it could be operated from room temperature to 200°C without damage. Besides, a broad continuous tuning range from 855 to 1410 nm was achieved within a single domain period. Efficient operation of high peak power and watt level average power with a power conversion of 62.5% was measured. These results showed that a high-resolution high average power visible tunable source can be realized.
5. Pumped by a laser source at 532 nm, a compact and pulsed RGB laser source based on cascaded QPM wavelength conversion in two periodic superlattices (set in tandem in a single SLT crystal) was established. The white light equivalent flux obtained was 80 lm per 1 W input with a green to white light power, and its conversion efficiency was more than 30%. Unity power conversion was feasible in this monolithic approach.



第一章 前言

激光的发明可以追溯到 1958 年 Arthur L. Schawlow 和 Charles H. Townes 在 *Physical Review* 上发表了一篇名为 “Infrared and Optical Masers” 的论文^[1]，从而开创了一个新的科学领域，并带来了具有数百亿美元产值的新工业。

激光是二十世纪最伟大的发明之一^[2]。回顾二十世纪科技和产业的巨大发展，把激光的发明提到如此高度并不是偶然的，在今天看来，其意义已经远远超出了过去仅把它看做一种可精确加工一些材料、外科手术、准确测距和激光武器的范畴。随着与其它学科和技术的融合，激光科学及其相关的技术研究不断走向深入，引出许多新兴科学领域，如光通信、非线性光学、激光监测和遥感等。其影响已经从基础科学研究逐渐深入到国防、通信、信息、医疗卫生、工农业生产、文化娱乐等诸多领域。在现代基础研究的一些重要领域，如激光惯性（约束）核聚变、激光冷却、原子操纵和量子通信等都与激光密切相关。尤其是激光已经成为逐步取代微电子通信的更加有效、经济和应用广泛的光波通信与集成光路的光源，成为光网络的动力源。激光作为信息的新载体，正在把上世纪四十年代出现的电子信息革命推向了光信息革命的新时期。如果说二战后至今属于以微电子科技为代表的信息时代，那么在二十一世纪我们所处的将是光子信息时代，而光子器件的全部发展都是以激光器件的发展为核心和基础的。

光学参量振荡器（OPO）被认为是获得传统激光器所达不到的光谱范围内相干光的理想光源。OPO 可以在非常宽的光谱范围中实现连续可调谐波长输出，同时 OPO 还具有全固态、高效率 and 可观的输出功率等优点。另外，在时间域上，OPO 既可以是连续输出，也可以获得诸如飞秒等超短脉冲输出。

OPO 的性能参数几乎完全依赖于泵浦激光器的光谱特性（是否为单频）和光束质量，以及非线性晶体的特性。自从 1965 年第一台原理样机演示^[3]以来，直到许多年以后 OPO 才真正进入实用化。这主要是由于在所需要的光谱区内缺少具有足够光强的泵浦激光器，同时还缺少具有良好的光学性能和高破坏阈值的非线性晶体。直到上世纪八十年代，一大批性能优良的非线性晶体的出现，如 β 相偏硼酸钡 (β -BaB₂O₄, BBO)、三硼酸锂 (LiB₃O₅, LBO)、磷酸钛氧钾 (KTiOPO₄,



KTP) 等^[4-7], 这些晶体不但破坏阈值远远超过原来的非线性材料, 而且具有非常好的非线性光学性能。同时, 市场上还出现了时间和空间相干性都得到了很大提高的泵浦激光器, 使 OPO 的输出功率大为提高, 从而对 OPO 的研究再次成为热点^[8]。近年来, 随着准位相匹配 (QPM) 材料如周期极化铌酸锂 (periodically poled LiNbO₃, PPLN) 的发展, 使得 OPO 对泵浦激光器的功率要求大大降低, 才真正使 OPO 从实验室走向实际应用。此外, OPO 的工作范畴也得到了扩展: 谱段上, 从近紫外 (near-UV) 到中红外 (mid-IR); 时域上, 从连续 (CW) 到超快飞秒。从激光器发展情况看, 中红外谱段的相干光源还是要依赖于 OPO (采用 PPLN 等晶体^[9-11])。

光学超晶格的应用开始于倍频 (SHG) 和和频 (SFG) 产生红、绿、蓝光, 但 SHG 和 SFG 只能产生一个或几个特定波长的激光, 现在越来越多的应用要求可调谐波长输出, 从而促进了光学超晶格在 OPO 中的应用。

目前广泛使用的介电体光学超晶格 (以下简称光学超晶格) 材料有 KTP、铌酸锂 (LN)、钽酸锂 (LT) 等。由于受生长方法的限制, 普通的 LN、LT 晶体中的锂钽、锂铌原子比例为同成份比 48.6: 51.4, 均存在锂原子缺陷, 晶体结构不完美, 矫顽场高, 内偏置场大, 抗损伤阈值低。近年来, 随着生长技术的发展, 双坩锅法^[12]、气象平衡交换法^[13]、助熔剂法^[14]被用来生长近化学匹配的 LN、LT 晶体, 化学计量比晶体中锂钽、锂铌原子比例接近于 50: 50, 晶体中的本征缺陷减少, 大大提高了晶体的性能, 使矫顽场降低一个数量级以上, 抗损伤阈值提高了 2~3 个数量级^[15], 特别是掺杂^[16] (如 MgO 等) 之后, 晶体的抗光损伤和抗光折变能力大大提高。但是 LN 晶体的热导率较低, 大约为 4.6 W/mK, 在高功率下会产生较明显的热致位相失配^[17,18]。在我们的研究中使用化学计量比 LT 晶体 (Stoichiometric LiTaO₃, SLT) 和掺镁 SLT (MgSLT) 作为光学超晶格基质材料。SLT 晶体的晶体透光范围为 260~5500 nm^[19]; 热导率为 8.8 W/mK; 矫顽场低于 1 kV/mm^[15], 这样可以极化比较厚的样品来增大通光口径, 使周期极化 SLT (PPSLT) 光学超晶格适合做为高功率激光变频器件。

在大面积显示系统和成像系统中, 高亮度高重复频率的红绿蓝光被用来产生各种静态或动态彩色画面。利用红绿蓝三种颜色的激光来实现全色显示相较于各种灯泡作为光源的显示系统, 具有色彩更丰富、色饱和度高、亮度高等优点,



可显示自然界最丰富、最艳丽、最真实的色彩，成为显示技术领域的重要发展方向，也是当前国内和国际研发的热点之一。三菱、索尼、NEC、Coherent（美国相干）等国际大公司相继投入了大量资源来研制激光投影显示系统，目前已经研制出多台样机，但大都是利用三台激光器作为泵浦光源，通过 SHG 和 SFG 实现红绿蓝三色激光输出。因此，如何实现系统简单、价格低廉而且容易调节的红绿蓝激光器成为各研发机构重点研究内容。

本论文重点研究了以介电体光学超晶格为变频晶体的 OPO 激光器，并在此基础上用不同参量过程的级联，提出了一种能够同时实现红绿蓝三色激光输出的技术方案，并成功研制了一台三基色原型器件。本篇论文主要介绍了以下几个方面的工作。

第二章介绍了 SLT 和 MgSLT 材料的性质以及 PPSLT 和周期极化 MgSLT (PPMgSLT) 光学超晶格的制备方法。

第三章中分别介绍了采用不同的光学超晶格，研制出多台不同的 OPO 激光器：1. 超晶格为多周期极化掺镁 LN (PPMgLN) 晶体，以 YAG 激光器 1064 nm 红外光为泵浦源，研制出近、中红外 OPO^[20]。2. 超晶格为多周期 PPSLT 晶体，以 532 nm 绿光为泵浦源，实现从可见光到中红外波段的 OPO，输出范围从 0.65 μm 到 3 μm ^[21]。3. 超晶格为 PPMgSLT 晶体，以 532 nm 绿光为泵浦源，利用一个周期结构实现调谐范围从 855 nm 到 1410 nm 的 OPO^[22]。

第四章在可见光 OPO 的基础上，成功研制出只需要一台激光器作为泵浦光源，采用一个频率下转换 (OPO) 加一个频率上转换过程 (SFG) 即可实现高效率的红绿蓝三色激光同时输出^[23]。

第五章对本论文的主要成果进行总结。



【参考文献】

- [1] A. L. Schawlow and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **112**, 1940 (1958)
- [2] T. H. Mainman, *Nature* **187**, 493 (1960)
- [3] J. A. Giordmaine and Robert C. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 973 (1965)
- [4] Q. Fu, G. Mak and H. M. van Driel, *Opt. Lett.* **17**, 1006 (1992)
- [5] P. E. Powers, S. Ramaskrishna, C. L. Tang and L. K. Cheng, *Opt. Lett.* **18**, 1171 (1993)
- [6] D. T. Reid, M. Ebrahimzadeh and W. Sibbett, *Opt. Lett.* **20**, 166 (1995)
- [7] T. J. Driscoll, G. M. Gale and F. Hache, *Opt. Commun.* **110**, 638 (1994)
- [8] Q. Liu, Y. Z. Wang and Q. Wang, *Laser Journal*, **20**, 11 (1999)
- [9] V. Pruneri, J. Webjörn, P. St. J. Russell and D. C. Hanna, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2126 (1995)
- [10] M. Tsunekane, S. Kimura, M. Kimura, N. Taguchi and H. Inaba, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3414 (1998)
- [11] U. Strussner, A. Peters, J. Mlynek, S. Schiller, J.-P. Meyn and R. Wallenstein, *Opt. Lett.* **24**, 1602 (1999)
- [12] V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa and K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1981 (1998)
- [13] P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt and M. M. Fejer, *J. Appl. Phys.* **71**, 875 (1992)
- [14] K. Polgar, A. Peter and I. Foldvari, *Opt. Mater.* **19**, 7 (2002)
- [15] M. Nakamura, S. Takekawa, K. Kitamura, T. Usami, K. Nakamura, H. Ito and Y. Furukawa, *Ferroelectrics* **273**, 199 (2002)
- [16] N. Yu, S. Kurimura, Y. Nomura, M. Nakamura, K. Kitamura, Y. Takada, J. Sakuma and T. Sumiyoshi, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5134 (2004)
- [17] O. A. Louchev, N. Yu, S. Kurimura and K. Kitamura, *J. Appl. Phys.* **98**, 113103 (2005)
- [18] O. A. Louchev, N. Yu, S. Kurimura, and K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 131101 (2005)



- [19] Y. Furukawa, K. Kitamura, E. Suzuki and K. Niwa, *J. Cryst. Growth* **197**, 889 (1999)
- [20] H. C. Guo, Z. D. Gao, Y. Q. Qin, S. N. Zhu, Y. Y. Zhu and S. H. Tang, *J. Appl. Phys.* (Submitted)
- [21] S.Y. Tu, A. H. Kung, Z. D. Gao and S. N. Zhu, *Opt.Lett.* **30**, 2451 (2005)
- [22] S.Y. Tu, A. H. Kung, Z. D. Gao, S. N. Zhu, S. Kurimura and K. Kitamura *Opt. Lett.* **31**, 3632 (2006)
- [23] Z. D. Gao, S. N. Zhu, S.Y. Tu and A. H. Kung, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181101 (2006)



第二章 化学计量比钽酸锂、掺镁化学计量比钽酸锂超晶格的制备

介电体超晶格以介电体为基质材料,以调制基质材料的微观结构来调制某些物理性质,从而产生新的光学和声学效应。其微结构的调制对象可以是铁电畴、铁弹畴、组份或异质结构、相结构或结晶学取向等等。而调制后的结构类型可以是一维、二维或三维的,可以是周期、准周期或非周期的。1980 年南京大学冯端、闵乃本领导的课题组通过在直拉法生长 LN 晶体过程中调制杂质钇的浓度,诱发出周期性电畴结构,用电畴的调制实现了二阶非线性系数的调制,首次制成了聚片多畴 LN 单晶,并且观察到了 YAG 激光的 SHG QPM 增强效应,这成为是真正意义上的具有特定物理效应的第一种介电体超晶格材料^[1]。

介电体光学超晶格研究的快速发展出现在上个世纪八十年代后期。我们实验室通过多年积累,不断的实验摸索,总结出一套用室温极化的方法制备介电体光学超晶格的方法。成功的应用于同成份钽酸锂 (CLT) 和同成份铌酸锂 (CLN) 超晶格的制备。

LT 晶体是一种重要的光电功能材料。SLT 和 MgSLT 相较于 CLT 有很多优良的特性,所以制备出高品质的 SLT 和 MgSLT 超晶格对介电体超晶格在非线性光学中的应用有重要的意义。

§ 2.1 钽酸锂的结构和物性简介

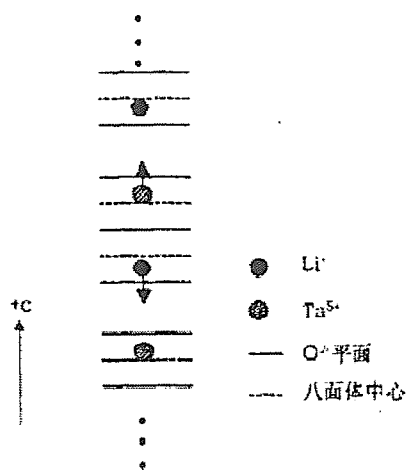
LT 晶体和 LN 晶体一样均是应用前景最为广泛的多功能晶体,具有良好的压电、热电、光学性能和声学特性,是重要的光电功能材料。

2.1.1 钽酸锂晶体的结构

LT 晶体属于氧化物晶体,属三方晶系,晶格常数 $a = 0.515359 \text{ nm}$, $c = 1.37807 \text{ nm}$, 其固液同成份下的摩尔比 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 48.6 : 51.4$, 晶体熔点为



1650℃，居里温度约 590℃~620℃，一般居里温度约在 605℃左右。通常，LT 晶体的生长方法为提拉法、下降法、温梯法等，目前工业上多采用提拉法技术生长 LT 晶体，其优点是：可实现晶体的快速、定向生长；晶体的直径、晶向容易调整；温场容易控制；工艺再现性好^[2]。LT 具有 ABO₃ 结构，晶体可看成是由氧八面体组成，相邻氧八面体有共同的顶点。阳离子 Ta 和 Li 填塞按 Ta，空位，Li，Ta，空位，Li……序列排列。LT 室温为铁电相，属 $3m$ 点群，无对称中心。在居里温度以上为顺电相，属 $\overline{3m}$ 点群，有对称中心。LT 在室温下有自发极化 p_s ，是 Ta⁵⁺沿 c 轴偏离氧八面体中心和 Li⁺沿 c 轴偏离氧平面造成的，从热释电测量 $p_s \approx 0.5C/m^2$ 。



离子间距 (nm)	CLT ⁽⁶⁾	SLT [*]
Li - O	0.225 8	0.230 6
	0.206 5	0.020 45
Ta - O	0.202 2	0.205 6
	0.194 8	0.192 0
Li - Ta	0.288 1	0.304 1
	0.303 2	0.306 8
	0.343 3	0.335 5

Fig. 2.1 Oxygen layers and cations in the ferroelectric phase (FE) and the paraelectric phase (PE) of LT

Table 2.1 The distance of ions in CLT and SLT

由于在 LT 中正负电荷中心只能沿 c 轴方向分离，所以 LT 属于“一维”铁电晶体。在铁电体中自发极化相同的区域叫“畴”。所以在 LT 中只能存在沿 c 轴方向的 0 度和 180 度畴。我们可以通过在 c 轴方向外加电场的方法来实现畴反转。

目前应用的 LT 晶体主要有三种，CLT、SLT 和 MgSLT。其中 CLT 晶体是其中应用比较广泛的一种材料^[3]。传统的 CLT 中 [Li]/[Ta]=48.6: 51.4，晶体中存在大量的本征缺陷^[4]。当晶体中 Li⁺ 的浓度增加时 (从 CLT 到 SLT)，Li⁺ 向 $-c$ 轴方向移动，图 2.1 给出了 Li⁺ 和 Ta⁵⁺ 离子的位移趋势。在 SLT 晶体中，缺陷大大减少，[Li]/[Ta] 接近或等于 1: 1，居里温度在 688℃^[5]。近年来，发展出了用双



坩锅法^[6]、气象平衡交换法^[7]、助熔剂法^[8]来生长化学匹配的 LT 晶体：(1) 采用双坩锅技术从富 Li 的 LT 熔体中生长获得 SLT，该方法由日本 Kitamura 等人首先提出，双坩锅法将 SLT 晶体的生长推向了实用化。该方法所用熔体中的 $[Li_2O]$ 的摩尔分数达到 58% 以上，生长得到的晶体中 $[Li_2O]$ 摩尔分数可以达到 50%。为了保证晶体生长后熔体的组分不发生变化，在晶体的生长过程中持续向熔体中添加与生长的晶体等量的化学计量比原料。工艺和技术要求都比较高，设备较为复杂，目前国内还没有厂家使用此方法。(2) 利用气相交换平衡技术 (VTE) 对 CLT 薄片进行高温热处理后获得 SLT，这一技术把 CLT 晶体薄片放在富锂的气氛中进行高温热处理，使锂扩散到晶体中，提高锂钽原子比。此方法技术和设备的要求较低，成功率高，目前美国斯坦福大学和我们实验室都利用此方法生长出了 SLT 和 SLN。但这种方法一般只能获得较薄的片状样品，很难获得大块单晶。(3) Malovichko 等人发明了一种获得 SLT 晶体的方法^[9]，他们发现在同成分配比的 LT 熔体中加入不同浓度的 K_2O 可以改变晶体的锂钽比。当 K_2O 的浓度达到 6wt% 的时候，熔体的温度大约降低了 100 摄氏度，晶体中的锂含量达到了 49.9%，其中钾的含量却小于 0.02mol%。但由于 K_2O 基本不进入晶体，熔体的组分随晶体的长大不断变化，晶体组分上下的不均匀性难以避免。Polar 等人的研究表明，当熔体中 K_2O 的含量超过 12wt% 时，能得到摩尔分数为 50% Li_2O 的 LT 晶体，不过通过此方法生长出的大块单晶，只能得到肩部的一部分组份比较好。这是目前较为常用的一种方法。有宁夏东方钽业等公司在利用这种方法生长 SLT。目前比较常用的是掺镁 1mol% SLT，居里温度会提高到 695℃^[5]。随着技术的发展，CLT 晶体将逐步被 SLT 和 MgSLT 晶体所取代。

2.1.2 钽酸锂晶体的物性

LT 为正单光轴晶体，其化学、物理性能稳定，并能承受高能量入射辐射。它的耐激光损伤性能比 LN 单晶好，LT 单晶与薄膜均能在很宽的温度范围内使用，而不会产生退极化，所以 LT 是制备电光器件的优良材料。CLT 透光范围为 0.3-2.9 μm 及 3.2-4.5 μm 两个区间，电光性能如表 2.2 所示。CLT 单晶的压电性



能如表 2.3 所示。它的声衰减是目前使用的各种晶体中最小的。因此，CLT 也是高频宽带滤波器，高频压电换能器，超声延迟介质和声表面波器件的良好材料。

折射率($\lambda = 600\text{nm}$)		平方电光系数/ $\text{m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$	
n_o	2.1834	M_{13}	0.025
n_e	2.1878	M_{33}	0.098
线性电光系数(10^{-12}m/V)		$M_{33} - M_{13}$	0.081
γ_{13}	4.5($\lambda = 3\ 390\text{nm}$)	M_{44}	0.010
γ_{22}	$\approx 0.3(\lambda = 3\ 390\text{nm})$	非线性电光系数($\lambda = 1.018\mu\text{m}$)	
γ_{33}	27($\lambda = 3\ 390\text{nm}$)	$d_{22}/d_{36}^{\text{KDP}}$	4.4
		$d_{31}/d_{36}^{\text{KDP}}$	-2.7
γ_{51}	15($\lambda = 3\ 390\text{nm}$)	$d_{15}/d_{36}^{\text{KDP}}$	-2.7
γ_c	21.8($\lambda = 632.8\text{nm}$)	$d_{33}/d_{36}^{\text{KDP}}$	-41
半波电压 $V_{\lambda/2}$			2.84kV

Table 2.2 The electro-optic character of LT crystal

压电应变系数/ $10^{-11}\text{C} \cdot \text{N}^{-1}$		机械品质因数	
d_{15}	2.6	Q_M	10^5
d_{22}	0.85	机电耦合系数	
d_{31}	-0.30	$K_{15} = 0.5, K_{31} = 0.5$	
d_{33}	0.92	声速(10^5cm/s)	
压电应力系数/ $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$		纵波[100]	6.19
e_{15}	2.7	横波[001]	3.39
e_{22}	2.0	声衰减(dB/mm)	
e_{31}	-0.1	0.00017	(500MHz)
e_{33}	2.0	0.008	(1000MHz)

Table 2.3 Piezo-electricity character of LT crystal

但由于总是表现为锂缺少，即使从富锂的熔体中生长也是如此，导致了晶体内部

的大量本征缺陷，这给晶体的诸多性能造成了很大影响。如矫顽场比较高($> 20 \text{ KV/mm}$)^[10]，抗光损伤和光折变性能相对较低。

SLT 晶体，相较于 CLT 晶体中的 Li 含量接近理论值，所以本征缺陷浓度大大减少，有利于改善晶体的很多特性。许多实验已经证明 SLT 晶体在光学应用中体现出了很好的性能。通过提拉法生长的 SLT 晶体本身是单畴的，无需像 CLT 晶体一样在高温下进行极化处理，避免了在极化过程中可能会引入的新缺陷和极化电场造成的杂质分布不均匀等问题^[11]。化学计量比的晶体中本征缺陷浓度显著减少，矫顽场和晶体内场都有较大幅度的下降，有利于极化更厚的样品；非线性系数、光折变灵敏度增加；紫外吸收边移向更短波长；同时晶体对杂质的敏感度增高，只需少量掺 Mg, Zn 就可以大幅度提高光损伤阈值，例如 1%mol 掺 Mg 或 Zn 的 SLT 即可获得 5%mol 掺 Mg, Zn 的 CLT 同样的抗光损伤性能指标^[12]。大量实验表明掺杂对晶体的矫顽场也有较大影响，因此掺杂与非掺杂对化学配比 LT 的极化反转具有很大的意义。

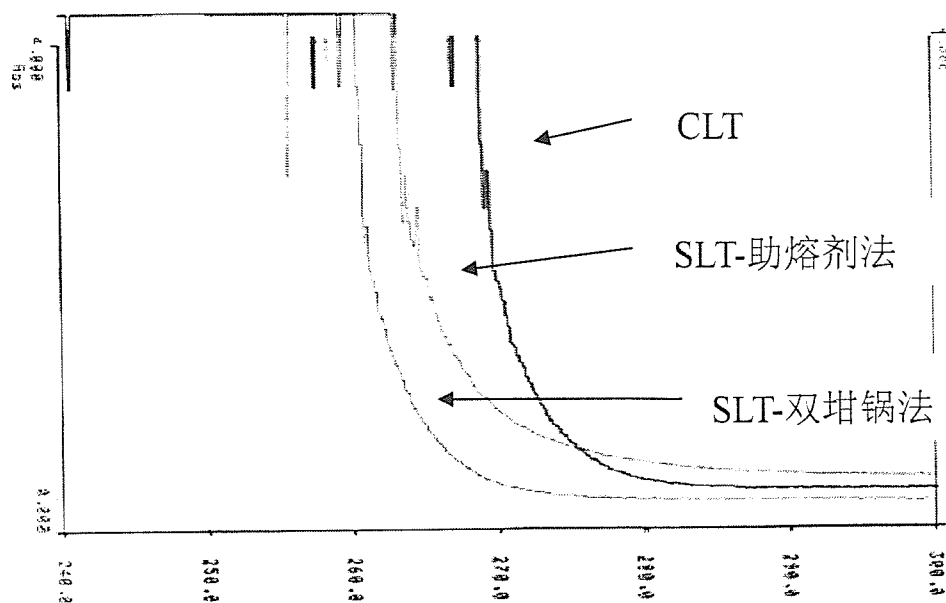


Fig. 2.2 The UV absorption edge of CLT and SLT

对于使用室温极化方法制备 LT 光学超晶格，矫顽场是最重要的参数之一，而晶体中的锂铌原子比正是决定矫顽场高低的重要因素，当它接近 1:1 时，矫顽场降低到 1 kV/mm 以下，为 CLT 晶体的二十分之一^[13]，抗光损伤阈值提高了 2~3 个量级，对于光学超晶格，这是非常有利的，可以增大晶体极化厚度，扩大通



光孔径，提高 QPM 过程的输出功率。

LT 晶体的紫外吸收边与 $[Li]/[Ta]$ 的值密切相关，随着 $[Li]/[Ta]$ 越接近 1:1，吸收边将向短波方向移动。图 2.2 给出了我们所用的三种样品的紫外吸收谱线。可以看出 CLT 的紫外吸收边最高，助熔剂法生长的 SLT 晶体次之，双坩锅法生长的 SLT 晶体紫外吸收边最短。利用文献 14 中的经验公式

$$\lambda_i = A_i - B_i \exp[(c_{Li} - 50)C_i] \quad (2.1)$$

其中 A、B 和 C 为不同吸收系数下的参数，当 $\alpha = 20cm^{-1}$ 时，对应的参数 $A=278.93$ nm, $B=15.77$ nm, $C=1.75$ 。可以计算得到 $\alpha = 20cm^{-1}$ 时三种样品对应的紫外吸收边，如表 2.4 所示：

$\alpha = 20cm^{-1}$	CLT	SLT-助熔剂法	SLT-双坩锅法
紫外吸收边 (nm)	270	263	260
$[Li]/([Li]+[Ta])$	48.6%	49.6%	49.9%

Table 2.4 The edge of UV absorption of CLT and SLT and calculated
The rate of Li^{+} and Ta^{+5}

晶体的内偏置场和晶体内部的缺陷关系密切。比较简单的测量晶体内偏置场的方法，是通过测量正向极化和反向极化的电压差来标定内偏置场 E_{int} 的数值。内偏置场方向平行于晶体的极化方向，所以对于正向反转，矫顽场为 $E_{cf} = E_c + E_{int}$ ；对于反向反转，矫顽场为 $E_{cr} = E_c - E_{int}$ ，其中 E_c 为上面提到的铁电晶体本身固有的矫顽场。

	CLT	SLT-助熔剂法	SLT-双坩锅法
矫顽场(kV/mm)	22.0	2.0	1.0
内偏置场(kV/mm)	4.0	0.2	0.1

Table 2.5 Coercive field and inside field of three sample



通过极化实验，我们可以得到几种不同材料的矫顽场、内偏置场的大小如表 2.5 所示。

SLT 晶体相对于 CLT 晶体矫顽场降低，抗光损伤阈值提高和紫外吸收边的蓝移，都使得高功率下的可见光频率转换成为可能。

§ 2.2 介电体超晶格和准位相匹配理论

2.2.1 介电体超晶格简介

“超晶格”的概念是在 1970 年由 Esaki 和 Tsu 提出的^[15]，最早出现的是半导体超晶格，而后各种微结构材料的理论和实验研究工作得到了飞速发展，相继提出金属超晶格^[16]、介电体超晶格^[17]等新概念。这些新型人工材料，已经或者正在成为发展微电子和光电子器件的重要基础材料。

介电体超晶格其特征长度一般在微米量级，所以也常被称为微米超晶格。二十世纪 80 年代后，随着近红外半导体激光器材料与器件的日臻成熟，介电体超晶格的研究也得到了快速的发展。在应用方面，尤其是在激光频率转换方面，新的微结构设计思想被引入，出现了准周期^[18]、双周期^[19]、非周期^[20]等新型结构，满足了许多复杂的新需求，介电体超晶格在此领域的潜在效能被挖掘得更深更广。另外，在非线性光学以外的领域，介电体超晶格所具有的其他物理特性也引起了广泛关注，如声学效应，声光耦合效应等。^[21]

2.2.2 准位相匹配理论

双折射位相匹配 (BPM)^[22]和 QPM 是两种实现位相匹配最常用最典型的方法。二十世纪六十年代 Bloembergen^[23]和 Franken^[24]等研究人员分别独立提出 QPM 概念，即通过晶体的非线性系数的周期性调制来补偿光参量过程中的位相失配。这一思想奠定了介电体超晶格在非线性光学领域理论和应用研究的基础。QPM 技术已成为非线性光学材料和固体激光器领域的研究热点之一。

QPM 技术拓宽了非线性晶体的应用范围，大大提高了非线性光学频率转换效率，已成为非线性光学和全固态激光器领域的研究热点之一。QPM 是在“介



电体超晶格”中实现,利用周期极化晶体来实现 QPM 是一种有效而简便的方法。实践证明,铁电材料是目前实现 QPM 的最理想材料。所有的铁电晶体在居里温度以下都会表现出自发极化特性,并且能够在外加电场的作用下,有效地实现铁电畴反转,改变晶体的自发极化方向。常见的用于 QPM 的周期极化晶体有 PPLN、PPKTP (周期极化 KTP)、PPRTA (周期极化 RbTiOAsO_4) 及 PPL T 等。

QPM 的优点: a) 理论上能够利用晶体的整个透光范围; b) 可避免空间分离效应; c) 可以利用晶体大的非线性系数; d) 可以设计成非临界位相匹配; e) 非线性转换效率高; f) 调谐方式简单、多样。如在 OPO 应用中,只需在非线性晶体中设计制备出各种不同周期的畴结构,通过使用不同的极化周期和晶体温度等方法就能十分方便地实现输出光波长的调谐。总之, QPM 技术的最大优点是非线性转换效率高,并且可以使那些在通常条件下无法实现位相匹配的晶体和通光波段得以实现频率变换,拓宽了应用范围,增加了调谐方式,使宽波段可调谐激光的输出成为可能。^[25]

§ 2.3 室温极化技术和光学超晶格制备

QPM 很重要的一个优点是可以根据人们的要求,人工地设计相应 QPM 材料的微结构(反转畴结构)。由于室温电场极化技术带来的准位相材料制备工艺上的突破,使人们可以把对非线性器件的功能设计转化为相对独立的平面结构的设计,使得在一块超晶格材料中匹配多个非线性过程成为可能,目前室温极化技术已成为超晶格制备方法中发展最成熟和应用最广泛的技术^[11, 26]。应用室温技术,不仅可以通过对极化电压图形控制获得具有纳米量级的超晶格^[27],还使得超晶格的结构从一维扩展到二维^[28]。

制备光学超晶格有很多种方法。1980 年,冯端、闵乃本课题组通过在直拉法生长铌酸锂晶体过程中调制杂质铋的浓度,诱发出周期性电畴结构,用电畴的调制实现了二阶非线性系数的调制,首次制成了聚片多畴铌酸锂单晶^[1]。之后,人们又发展了激光基座法^[29]、电子束扫描法^[30]、外电场诱导和杂质离子扩散技术^[31]等等,用来在块状和波导铁电材料中制备铁电微米超晶格,并且实现了高效的 QPM-SHG、SFG 以及 OPO 等频率转换过程^[11, 32-37]。



由于室温极化方法的设备、原理比较简单，还可以通过光刻来控制最终的极化图形，近年来得到了广泛的应用。

本实验室在 LT、LN、KTP 等材料的极化方面，做了大量的工作。特别是 CLT 晶体的极化工艺已基本成熟，目前我们已经能够成功极化厚度从 0.2 到 0.8 mm，周期小至 $4\text{ }\mu\text{m}$ ，以及各种复杂结构的 CLT 光学超晶格。图 2.5 是我们进行室温极化的设备及极化电路图。用任意波发生器（Tek AFG310）产生我们所需要的极化波形，经脉冲电压放大器（Trek20/20C）将其放大 2000 倍后输出，加在负载（所需极化的样品）和一个串连的限流电阻上，示波器对脉冲放大器产生的电压波形和电流波形进行监控和记录，限流电阻一般在 20 M 左右。

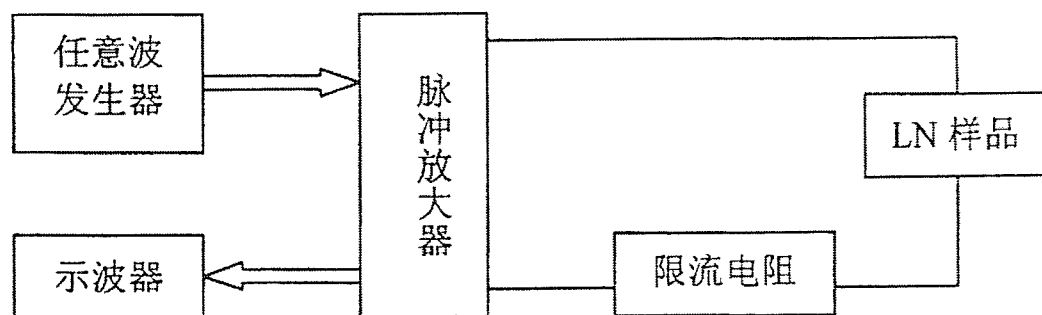


Fig. 2.3 Schematic diagram of poling system

预备极化的样品必须进行预处理。晶片的厚度一般在 0.5~2 mm， z 切，经过标准工艺的抛光清洗。在样品的 +C 面用光刻方法镀上预先设计的结构图案，再在 $\pm C$ 面都镀一层均匀的金属电极（一般为铝），电极厚度在 100~200 nm。电极所用的金属也可以是金、铬、钛等，选择不同的电极材料，对极化的最大成核率有较大的影响。在实验过程中，CLT 的极化电流在极化反转过程中基本保持恒定，如果提高脉冲电压，极化电流也会随之增加。

极化完成之后，用 NaOH 溶液洗去样品表面的铝电极，然后用丙酮清洗除去附着在样品表面的光刻胶图形，置于 HF 溶液中腐蚀 30 分钟，由于负畴的腐蚀速度比正畴快，所以可以在显微镜下观察到极化后形成的亮度不同的畴形貌图，利用此方法可以观察样品的极化效果。图 2.4 是我们制备的非周期 CLT 超晶格样品 +C 面腐蚀图。

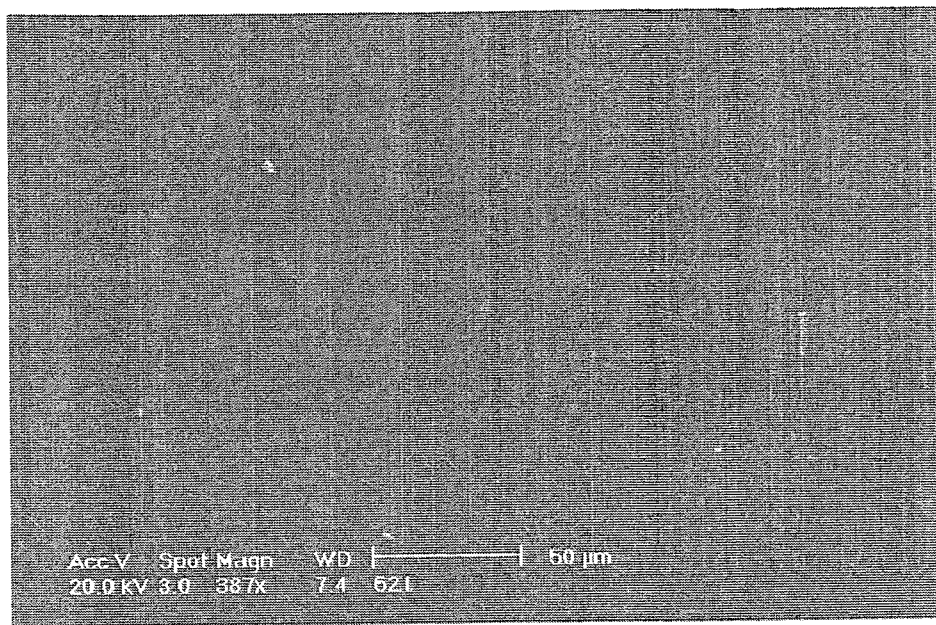


Fig. 2.4 Scanning electron microscope micrograph of etched domain-inverted patterns on the +C surface of the PPCLT in the region with aperiodic structure

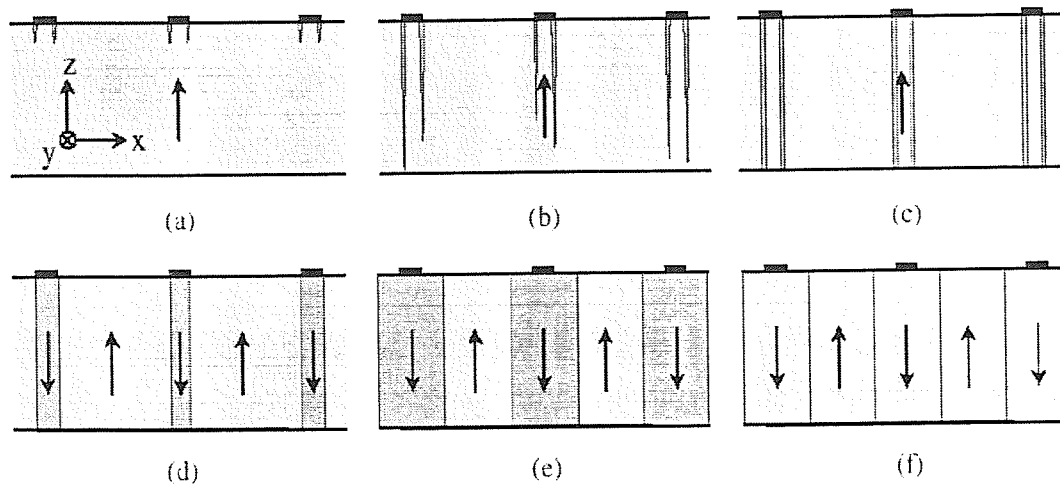


Fig. 2.5 Six stages of domain structure evolution

许多文献已经报道了 LT、LN 的室温极化畴反转特性，这两种晶体的畴反转基本特性和过程有很多相似之处。我们用图 2.5 进行说明。

下面对这六个过程进行简单论述：

(a) 成核：畴形成的最初一步就是成核。每一个单独的畴都有一个单独的起始点，称为成核点。成核点一般位于晶体的两个相对面上，成核点并不呈 poisson



分布，而是往往形成团簇状的小团体，或成弧形，或成线形。当外加电场处于矫顽场之下时，成核密度是时间和电场的函数，而当外加电场在矫顽场之上时，成核密度是电场和极化所加脉冲宽度的函数^[38]。

(b) 畴的纵向生长：在制备周期极化钽酸锂晶体的过程中，在畴核的顶点向-C面生长时，近邻电极上的畴核会出现合并的现象。畴的合并主要发生在这个阶段，对周期极化钽酸锂晶体的非线性效率有很大的负面影响。出现这种现象缘于晶体组分的非均匀性以及畴核之间的相互作用。对于周期大于 $15\ \mu\text{m}$ 的周期电极，畴核的合并一般发生在单条电极所在区域；周期小于 $10\ \mu\text{m}$ 时，相邻电极间的畴核合并则变得很频繁^[6]。

(c) 畴的贯穿：当畴核的顶点生长至-C面的时候，畴壁在短短的 1ms 内构建完毕，形成一个底面为六角形的立方体，畴壁垂直于表面。在这个简短的过程中，已经生长至-C面的畴减弱了它和近邻成畴的静电作用，从而使得畴壁平行于C轴。在同一条电极下的畴核生长点较为容易出现生长点合并的情况，这也为电极所在区域的畴极化反转提供了最基本的条件^[39]。

(d) 畴的合并：当邻近畴的畴壁相互靠近接触时，它们会迅速合并为体积和面积更大的畴。许多研究结果表明，电极所在区域的畴壁运动速度远远大于其它区域的畴壁，很好的解释了带有周期结构电极的LT晶体样品在极化时，畴壁只有在完成了电极所在区域的畴反转后才有向外扩展的趋势。然而若晶体的组分和内部结构差异会导致电极覆盖的不同区域成核率低和成核不均匀，畴的贯穿及此后的畴壁合并最先开始于成核率高且均匀的成核点，这势必就会导致较低的极化质量^[40]。

(e) 畴的扩张：当电极所在区域的畴完成合并后，畴壁开始以相等的速度沿±X方向扩张。畴壁的运动速度是电压的函数，畴壁的运动速度随外加电场的变化规律可以通过下式来描述：

$$V_{\text{wall}} = V_0(E - E_c)^a \quad (2.2)$$

式中 E 和 E_c 分别为外加电场和晶体本身的矫顽场。

(f) 畴的稳定：在极化过程中我们往往会发现这种情况：当极化反转完成后撤去外加电场，已经反转的铁电畴会反转回去，恢复到它的初始状态，我们称之为“退极化效应”。据报道，在 $60\ \text{ms}$ 时间内撤去极化电场将导致畴的退极化，但



在我们极化 LT 实验中并没有发现这种现象。

利用固体电极极化时，用导电银胶粘接引出正负两极的导线后，再用导热绝缘胶封好样品，极化时放在高压绝缘油中防止漏电。

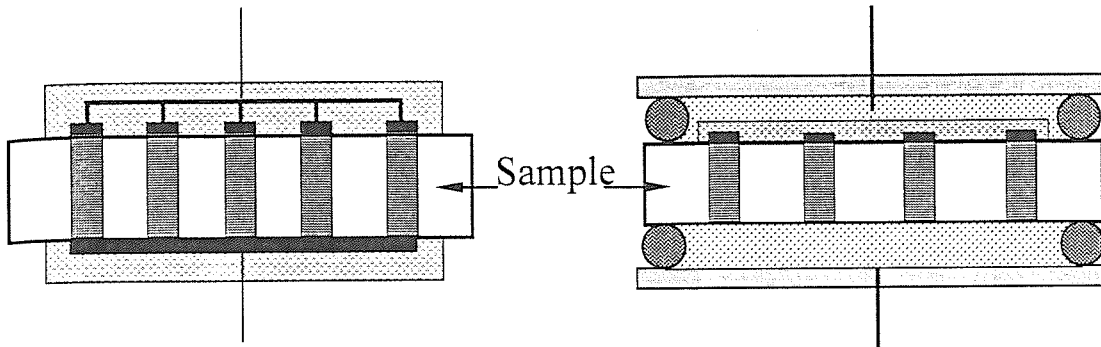


Fig. 2.6 Electrode structures and samples for electric field poling

利用液体电极进行极化，样品的前期处理相对简单，并且电极接触更均匀，所以国际上多用这种方法进行极化。具体做法为：将晶片用光刻胶或其它绝缘物质封装后置于密封的夹具中，在其中间灌入导电的液体作为电极（如饱和 LiCl 溶液）。夹具两端引出电极，用于施加电场。

在进行脉冲极化时，脉冲电源的正极接样品的 +C 面电极，样品的 -C 面电极接地。当所加电场超过样品的矫顽场时，样品中电极下方的铁电畴开始反转，极化电路中出现极化电流。极化电流大小的采样在高压放大器内部进行，我们可以直接从示波器上观察读取，1 V 的电压对应于 2 mA 电流，可见取样电阻为 500 Ω 。我们还可以根据不同材料的性质，用任意波发生器产生各种不同波形的电压脉冲，对样品进行极化。

极化过程中，极化电流的作用是电源输送电荷给样品以中和原有屏蔽电荷并提供反向极化所需要的电荷。因此提供电荷的总量为

$$Q = \int i dt = 2P_s A \quad (2.3)$$

其中 p_s 是自发电极化，对于 LN 和 LT， p_s 分别为 0.78 C/m²，0.5 C/m²， A 是畴反转区的面积。根据上面的公式 2.3，我们可以通过控制输送到样品的极化电荷总量，来控制样品畴反转的面积。



§2.4 SLT 和 MgSLT 光学超晶格的制备

由于 SLT 和 MgSLT 具有很多优良性能，在光电应用中越来越受到人们的重视，所以制备出高品质的 SLT 和 MgSLT 光学超晶格具有重要的应用意义。

我们实验室主要是使用固体电极进行极化，也利用液体电极进行了极化尝试。通过不断实践和总结，以及参考各种文献资料^[38]的相关报道，最后采用了一种单面液体电极单面固体电极的方法进行 SLT 和 MgSLT 超晶格的制备，取得了比较好的实验效果。

我们对图 2.5 极化装置进行了一些改进：仍然使用任意波发生器（Tek AFG310）产生我们所需要的极化波形，经脉冲电压放大器（Trek20/20C）将其放大 2000 倍后输出，加在负载（所需极化的样品）和一个串连的限流电阻上，另外在电路中又串连了一个小电阻（10K Ω ），作为采样电阻，采集电流信号，这样电流信号分辨率就提高了 20 倍（相比从电压放大器内部采集电流信号），对于用小电流极化很有帮助，限流电阻选择在 4M Ω 左右（图 2.7）。

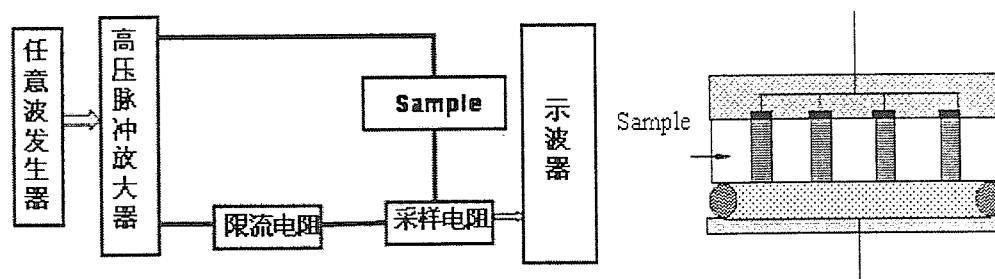


Fig. 2.7 Schematic diagram of SLT and MgSLT poling system and Electrode structures of sample for electric field poling

在极化波形的设计上，采用如图 2.8 中的电压波形，极化脉冲宽度控制在 12 ms 左右，对于 0.5 mm 的 SLT 极化电压选择 1.5KV，对 0.5 mm MgSLT 极化电压 0.5KV，极化电流一般是几十 μ A，采用多脉冲的极化方法，更加精确的控制极化电量。在文献 41 和 42 中已经有报道证明，采用小电流多脉冲的方法可以得到较好的极化效果，特别是在 C 轴方向的占空比可以得到更好控制。这样对大光斑

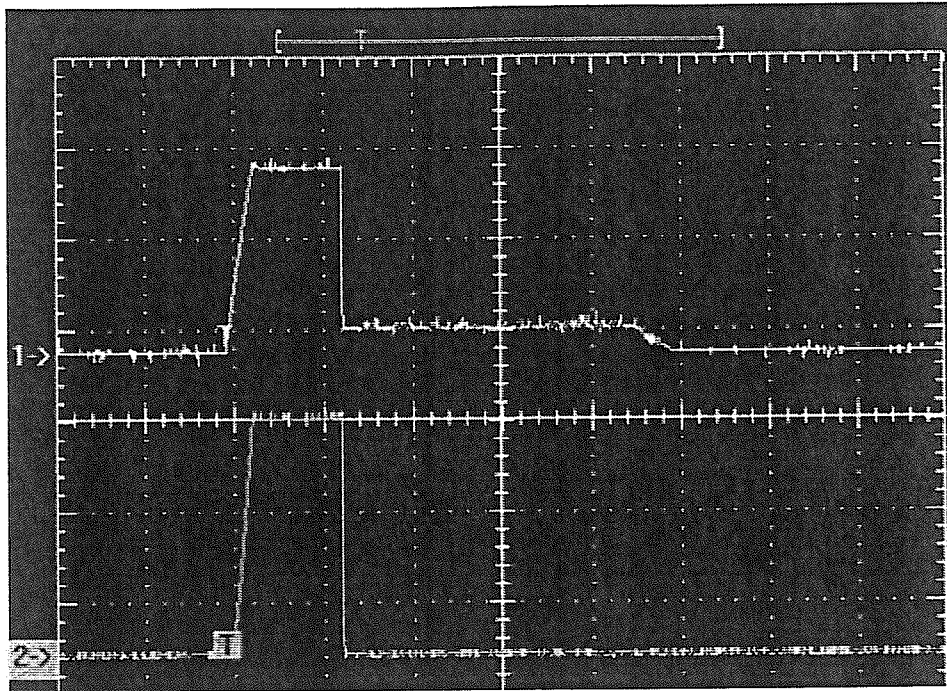


Fig. 2.8 Voltage (up) and current of SLT or MgSLT poling process

高功率下的效率转换非常有帮助。下面是几张 PPSLT 和 PPMgSLT+C 面、-C 面和 $\pm C$ 面对比的畴腐蚀图案。图 2.9 和 2.10 是采用单脉冲大电流方法极化的 PPSLT 样品，可以看出+C 面占空比控制的很好，但是 -C 面效果并不理想。光学

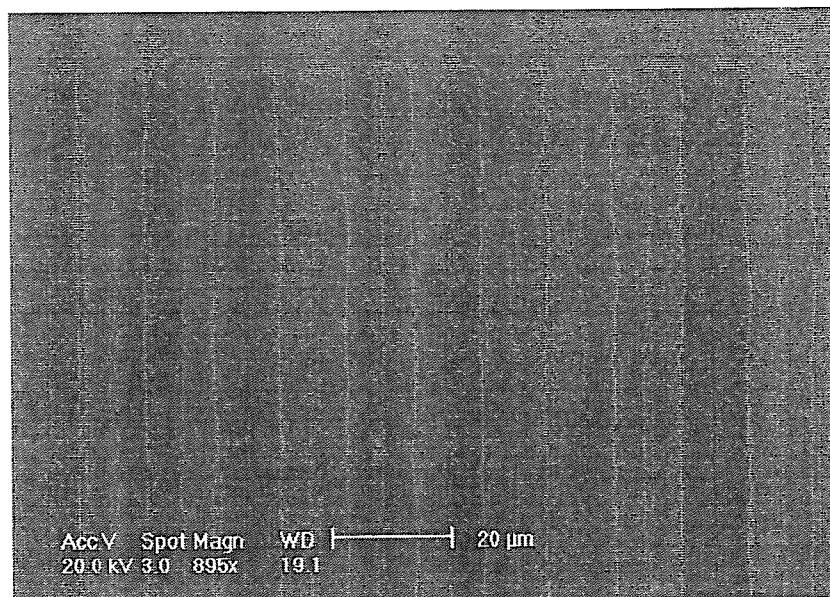


Fig. 2.9 Scanning electron microscope micrograph of etched domain-inverted patterns on the +C surface of the PPSLT in the region with a $11.0 \mu\text{m}$ grating period.

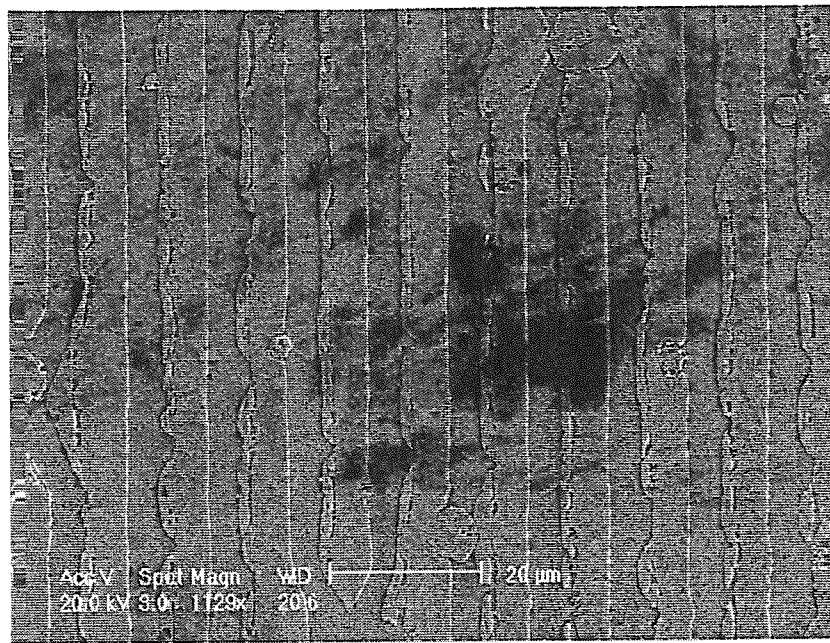


Fig. 2.10 Scanning electron microscope micrograph of etched domain-inverted patterns on the -C surface of the PPSLT in the region with a $11.0\ \mu\text{m}$ grating period.

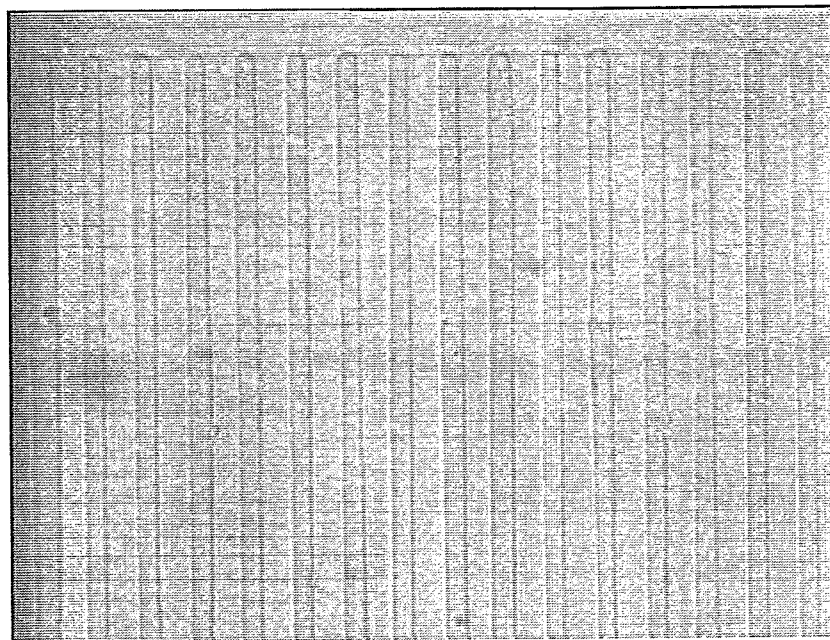


Fig. 2.11 Optical microscope micrograph of etched domain-inverted patterns on the +C surface with a $8\ \mu\text{m}$ grating period of PPMgSLT

实验也证明了这一点。图 2.11 ($8\ \mu\text{m} + \text{C}$) 和图 2.12 ($11\ \mu\text{m} - \text{C}$) 是采用多脉冲小电流极化的 PPMgSLT 样品, +C 面占空比控制的比较好, -C 面效果比图 2.10 有了很大的改善。图 2.13 是采用多脉冲小电流方法极化的 PPMgSLT 样品, 拍摄了 $\pm \text{C}$ 面的同一个位置畴结构, 通过两张照片的对比, 可见畴在穿透 C 方向时保



持了很好的一致性， $\pm C$ 面的占空比几乎是一样的，这就使在应用中能够有更大的空间，克服了只在某个点或某个区域效率比较高而其它部分不能很好应用的缺点。

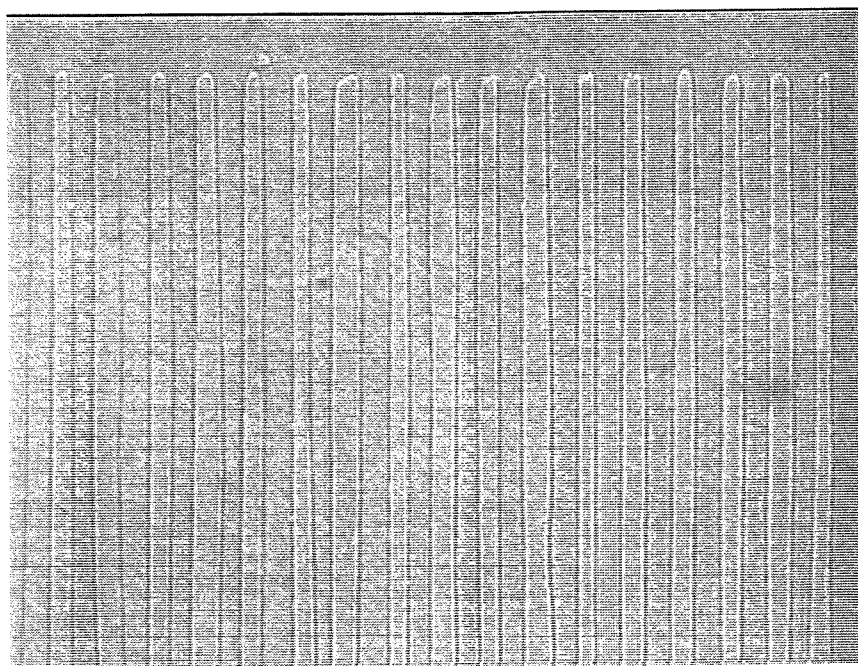


Fig. 2.12 Optical microscope micrograph of etched domain-inverted patterns on the $-C$ surface with a $11\ \mu\text{m}$ grating period of PPMgSLT

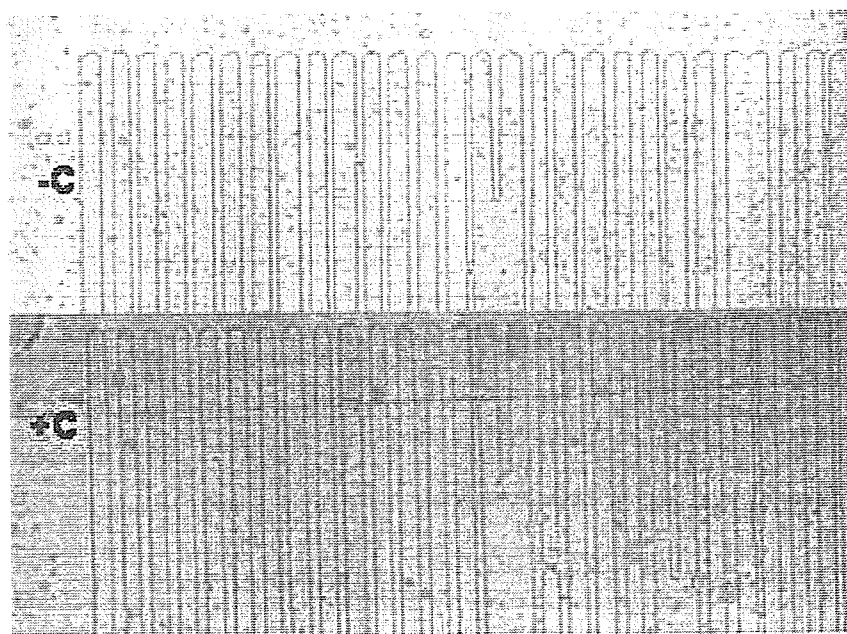
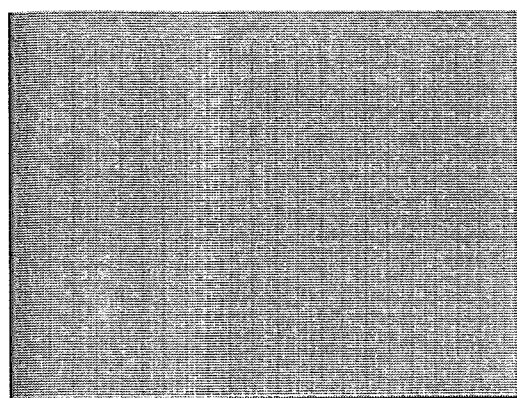
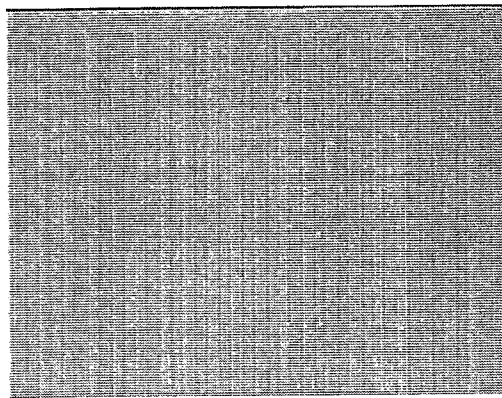


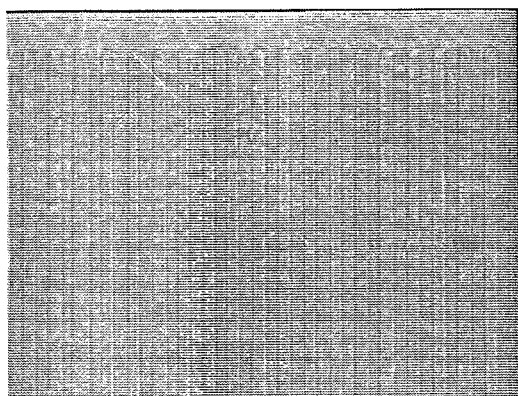
Fig. 2.13 Optical microscope micrograph of etched domain-inverted patterns on the $\pm C$ surface at the same position with a $12.23\ \mu\text{m}$ grating period of PPMgSLT



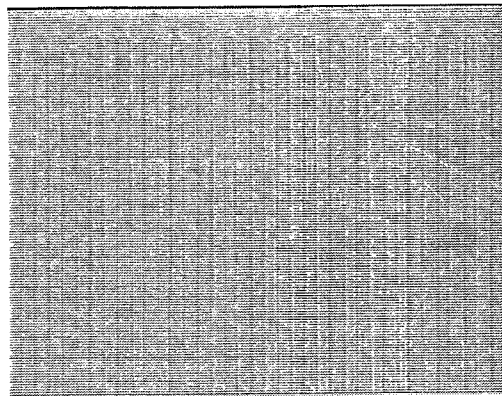
8 μm



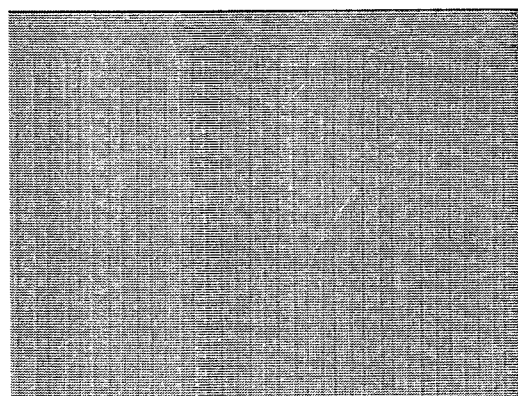
8.5 μm



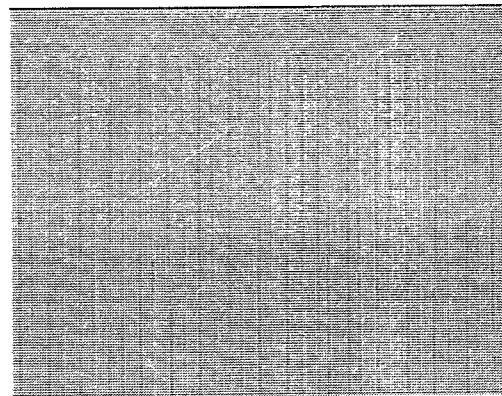
9 μm



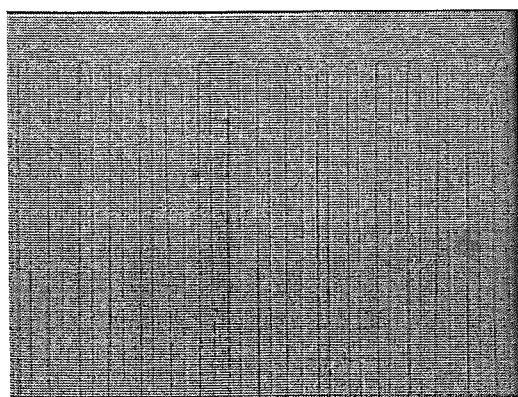
9.5 μm



10 μm



10.5 μm



11 μm

Fig. 2.14 Optical microscope micrograph of etched domain-inverted patterns on the +C surface at the same sample with a 8, 8.5, 9, 9.5, 10, 10.5, 11 μm grating period of PPMgSLT



在同一个样品上能够设计多个周期可以完成多个匹配过程，是介电体光学超晶格在应用中一个重要的优点。最初，我们只能够通过多次分开极化的方法，使每个周期的占空比控制在 50%，这样就给极化造成了困难，甚至于不能极化。如何通过一次极化就能在一个样品中实现多个周期的最优占空比是晶体极化中的一个难题。在通过大量的实验探索和总结基础上，我们利用模板制作过程中的图形设计和极化时电压电流的控制，成功的解决了这个问题。图 2.14 是同一个 MgSLT 样品中的 7 个周期+C 面腐蚀图，可以看出每个周期的占空比都控制的非常好，而且在每个周期中一致性也很好。这样就可以很好的实现多个匹配过程，在本论文后面章节中介绍的多周期 OPO 过程和级联过程实现红绿蓝三色激光同时输出等，都是这个技术的成功应用。

本章小结：

在这一章里我们介绍了 SLT 和 MgSLT 晶体的性质，并成功的用室温极化方法制备了周期、多通道周期、级联周期和准周期 SLT 和 MgSLT 光学超晶格，在多周期同时极化中很好的控制了占空比，为后面的实验准备了优质的样品，保证了实验的顺利进行，并取得了比较满意的实验结果。



【参考文献】

- [1] D. Feng, N. B. Ming, J. F. Hong, Y. S. Yang, J. S. Zhu, Z. Yang and Y. N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 607 (1980)
- [2] 张克从, 张乐惠, 晶体生长科学与技术 [M] 北京, 科学出版社 (1997)
- [3] 王翔 博士毕业论文 (2007)
- [4] G. Ravi, R. Jayavel, S. Takekawa, M. Nakamura and K. Kitamura, *J. Crystal Growth* **250** 146 (2003)
- [5] M. Nakamura, S. Higuchi, S. Takekawa, K. Terabe, Y. Furukawa and K. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 465 (2002).
- [6] V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa and K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1981 (1998)
- [7] P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt and M. M. Fejer, *J. Appl. Phys.* **71**, 875 (1992)
- [8] K. Polgar, A. Peter and I. Foldvari, *Opt. Mater.* **19**, 7 (2002)
- [9] G. D. Miller, Ph. D. thesis, Stanford University (1998)
- [10] 祝世宁 博士毕业论文 (1996)
- [11] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 435 (1993)
- [12] 钟维烈, 铁电体物理学 [M] 科学出版社 (1996)
- [13] M. Nakamura, S. Takekawa, K. Terabe, K. Kitamura, T. Usami, K. Nakamura, H. Ito and Y. Furukawa, *Ferroelectrics* **273**, 199 (2002)
- [14] C. Baumer, C. David, A. Tunyagi, K. Betzler, H. Hesse, E. Kratzig and M. Wohlecke, *J. Appl. Phys.* **93**, 3102 (2003)
- [15] L. Esovski and R. Tsu, *IBM J. Res. Develop.* **14**, 686 (1970)
- [16] D. B. Mcwhan, *Structure of Chemically Modulated Films in Synthetic Modulated Structure*, (Academic, New York, 1985)
- [17] N. B. Ming, *Progress in Nature Science*, **4**, 554 (1994)
- [18] S. N. Zhu, Y. Y. Zhu and N. B. Ming, *Science* **278**, 843 (1997)
- [19] Z. W. Liu, S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, Y. Q. Qin, J. L. He, C. Zhang, H. T. Wang, N.



- B. Ming, X. Y. Liang and Z. Y. Xu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6841 (2001)
- [20] H. Liu, Y. Y. Zhu, S. N. Zhu, C. Zhang and N. B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 728 (2001)
- [21] 任铁未 博士毕业论文 (2006)
- [22] W. G. Spitzer and D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **121**, 001324 (1961)
- [23] F. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962)
- [24] P. A. Franken and J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 23 (1963)
- [25] 姚建铨 世界科技研究与发展 **5**, 1 (2002)
- [26] S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, Z. Y. Zhang, H. Shu, H. F. Wang, J. F. Hong, C. G. Ge and N. B. Ming, *J. Appl. Phys.* **77**, 5481 (1995)
- [27] T. Hatanaka, K. Nakamura, T. Taniuchi, H. Ito, Y. Furukawa and K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 651 (2000)
- [28] N. G. R. Broderick, G. W. Ross, H. L. Offerhaus, D. J. Richardson and D. C. Hanna, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4345 (2001)
- [29] M. M. Fejer, J. L. Nightingale, G. A. Magel and R. L. Byer, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 1791 (1984)
- [30] W. Y. Hsu and M. C. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1 (1991)
- [31] Y. Y. Zhu, S. N. Zhu, J. F. Feng and N. B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 558 (1994)
- [32] R. G. Batchko, M. M. Fejer, R. L. Byer, D. Woll, W. Richard, V. Y. Shur and L. Erman, *Opt. Lett.* **24**, 1239 (1999)
- [33] M. Fujimura, T. Suhara and H. B. Nishihara, *Mater. Sci.* **22**, 413 (1999)
- [34] K. Koch and G. T. Moore, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 448 (1999)
- [35] L. E. Myer, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, W. R. Bosenberg and J. Pierce, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 2102 (1995)
- [36] N. E. Yu, S. Kurimura, Y. Nomura, M. Nakamura, K. Kitamura, Y. Takada, J. Sakuma and T. Sumiyoshi, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5134 (2004)
- [37] H. Ishiruki and T. Taira, *Opt. Lett.* **30**, 2918 (2005)
- [38] A. Grisard, E. Lallier, K. Polgar and A. Peter, *Elec. Lett.* **36**, 1043 (2000)
- [39] Y. L. Chen, J. J. Xu, X. J. Chen, Y. F. Kong and G. Y. Zhang, *Opt. Commun.* **188**,



359 (2001)

[40] V. Bermudez, P. S. Dutta, M. D. Serrano and E. Dieguez, *Appl. Phys. Lett.* **70**,

729 (1997)

[41] S. Kurimura, N. E. Yu, Y. Nomura, M. Nakamura and K. Kitamura, CMW1

CLEO (2005)

[42] Y. W. Liu, S. Kurimura, M. Nakamura, S. Takekawa and K. Kitamura, *Jpn. J.*

Appl. Phys. Part 1, **45**, 4064 (2006)