

# 摘要

本课题来源于国家自然科学基金资助项目。论文对准相位匹配技术的基本原理进行了理论分析,并对 KTP 晶体电致极化反转的原理和工艺进行深入的研究。本文对周期极化 KTP(PPKTP)晶体的研制过程进行了详细的分析,自行研制了新型极化电源,确定并优化了影响 KTP 极化反转质量的关键参数,力图提高 PPKTP 晶体极化反转的质量。分别在理论和实验两方面对 PPKTP 倍频特性进行了详细的描述和分析。本文的主要工作如下:

1. 对准相位匹配技术的基本原理及准相位匹配的倍频特性进行了理论分析,研究了 KTP 晶体的介电特性、光学特性和光损伤特性等主要性质。
2. 设计并研制出可产生所设计波形、序列脉冲方波和波形脉宽可设的任意波形高压脉冲电源。
3. 分析了 KTP 晶体极化过程中畴壁运动的机理,通过对畴壁运动速率和周期电极结构的静电场计算,进行了极化参数的选择与优化,在实验中采用了高电压场与低电压场相结合的极化反转方案。
4. 利用电光效应实时监控、倍频通光二维监控相结合的监控方法,优化了光栅电极面的选择,用液体电极方案的外加电场极化法制备出均匀和扇形周期结构的 PPKTP 倍频器件。
5. 研究了周期极化 KTP 调谐与容差特性及倍频转换的调谐方案。在光学单通倍频实验中,利用  $1.064\mu\text{m}$  的激光作为基频光,泵浦自行制备的 PPKTP 倍频器件,在室温下获得了  $13\text{mw}$  以上的连续  $0.532\mu\text{m}$  绿光输出,单通归一化倍频转换效率为  $1.69\%/W\cdot\text{cm}$ ,接近理论的最大值;分析并优化了用于 PPKTP 晶体倍频的对称共焦腔的参数,利用设计的对称共焦腔实现了自制 PPKTP 器件输出  $70\text{mW}$  的  $0.532\mu\text{m}$  连续倍频绿光,倍频转换效率为  $8.7\%$ 。目前国内未见研制 PPKTP 器件的报道,我们研究工作取得的成果填补了国内空白。

**关键词:** 准相位匹配, 周期极化 KTP, 极化反转, 外加电场法, 实时监控, 倍频

# ABSTRACT

This work is supported by national Nature Science Foundation. In this dissertation, quasi-phase-matched technology is researched in theoretical ways. The properties and analysis of periodically poling of KTP crystal are obtained through experimental research. Investigation on the theory and technique of domain inverting is the basis of fabrication of KTP with ideal inversed domain structures. The focus of this dissertation is to develop strategies for the fabrication of PPKTP through investigating the electric field periodic poling process in KTP, and to improve the quality of domain-reversal processes through identifying and optimizing those parameters contributing most significantly to the quality of KTP. Major contributions are as follows:

1. quasi-phase-matched technology is researched in theoretical ways. The major concepts, such as spontaneous polarization, pyroelectric effect, piezoelectricity etc., are described.
2. A new type of poling voltage waveform for the fabrication of Periodically Poled KTP by electric field poling method was presented and the related high voltage power supply was designed. This power supply can output trapezoid waveform, periodic square waveform and others generated by these two waveforms.
3. The domain switching process and characteristics of periodically poled KTP was analyzed, and based on which important factors in fabrication such as choosing electrode and the design of poling waveforms are identified. These analyses provide the basis for the development of poling methods. High voltage used together with low voltage has been utilized.
4. The work shows that the in-situ SHG technique used together with electro-optic monitoring, makes it possible to obtain reliable, real-time information regarding the poling quality over the whole crystal aperture during the electric-field poling process. Uniform and fan structure periodically poled KTP crystals are successfully fabricated by using of liquid electrode scheme in external electrical field poling method.
5. The confocal cavity used in SHG are analyzed and optimizing condition is discussed. The SHG output of self-made PPKTP reached 70mW at 532nm which is the best in present reported results and the conversion efficiency was 8.7%. The calculated single-passed normalized conversion efficiency was 1.69%/W·cm. As we known, there is no other similar achievement reported in China.

**KEY WORDS:** Quasi-phase matched(QPM) ,PPKTP, Periodically poling, Electric field poling method, Real-time monitoring, Second harmonic generation.

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：付伟佳 签字日期：2007年 1月26日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：付伟佳

导师签名：于建

签字日期：2006年 1月26日

签字日期：2007年 1月26日

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

激光的诞生是20世纪人类伟大的发明之一,为现代科学技术的发展提供了新的源泉与动力。在1960年Maiman的红宝石激光器问世以前,人们对于光学的认识主要限于线性光学,激光这种高亮度的相干光源使人们对传统线性光学的认识发生了深刻的转变。人们在解释这些现象的尝试中形成了对光学的一种崭新的认识—非线性光学。在随后的四十多年时间中,非线性光学在基本理论、新型材料的开发、新效应的发现和应用方面都得到了巨大的发展,非线性光学频率变换技术及激光调谐技术就成为激光和非线性光学领域的重要分支与研究热点,具有重要的学术意义和很高的应用价值<sup>[1][2]</sup>。

但是,激光并不能产生任意波长的输出,因为激光的波长是由增益介质中原子、分子或离子的能级结构决定的。随着人们对激光光源的波长范围提出越来越高的要求,非线性频率变换技术逐渐成为研究的热点。1961年, Franken将红宝石激光束入射到石英片上,在出射光束中不仅有红宝石的694.3nm光束,还在紫外区发现了恰好是红宝石激光波长一半的347.2nm光谱线<sup>[3]</sup>,这毫无疑问的确证了二次谐波产生(SHG, Second Harmonic Generation)效应,成为了非线性光学研究史的开端。

从理论上说,用一个激光器作为泵浦源,通过适当的频率变换可以获得从红外到紫外宽阔波长区间的激光输出。非线性光学频率变换的基本思想是:用一个“品质优良”的激光器,将它的某一个固定波长的激光输出转换到很难或根本不可能直接得到的波长区间,不仅能够保留原入射光源的稳定性和线宽等优点,还能够使转换输出的激光具有波长可调谐等特性。这种思想最早在量子电子学中被认识到,经过几十年的发展,已经在激光频率变换技术中得到了广泛的应用。如利用晶体的二阶非线性效应对现有波长的激光输出实现倍频(Second Harmonic Generation, SHG)、和频(Sum Frequency Generation, SFG)、差频(Different Frequency Generation, DFG)、光参量振荡(Optical Parametric Oscillation, OPO)、光参量放大(Optical Parametric Amplification, OPA)及光参量产生(Optical Parametric Generation, OPG)等,得到各种波长的相干激光输出,以适应各种应用的需要。

双折射相位匹配技术推动了非线性频率变换的快速发展,它是利用晶体的各

向异性的特点,通过选择合适的角度使基频光与谐频光折射率相等而有相同的相速度以满足相位匹配条件,实现能量的转换。由于双折射相位匹配依赖于材料的固有特性,对于某种具体的非线性材料而言,只能在某些波长范围内得到相位匹配,并且,有效非线性系数的值既与通光方向有关,又与相互作用光的偏振方向有关。这些条件都极大地限制了频率变换技术的应用范围。

而另一种能获得高效非线性频率变换的就是准相位匹配(Quasi-Phase Matching,简称QPM)技术,其应用不受晶体材料某些固有因素的限制,它通过对非线性晶体材料进行巧妙的处理,在晶体中形成自发极化方向交替变化的铁电畴光栅,将其产生的附加动量矢量引入到非线性频率变换过程的动量守恒关系中。在1962年和1963年,Armstrong和Bloembergen等<sup>[4]</sup>人与Franken和Ward等<sup>[5]</sup>人就分别提出:利用对非线性极化率的周期性调制可以提高非线性光学频率变换的转换效率,这就是准相位匹配技术的雏形。

20世纪90年代,随着光刻技术和外加电场极化法制备准相位匹配介质等技术的日趋成熟,使得准相位匹配不再是理论层面的东西,而是凭借其自身的优点,迅速的在实验研究和各种应用领域展现其特有的潜力。同时,新一代相干光源——激光二极管(LD)泵浦的全固态激光器(DPL)的迅速发展,为变频技术提供了优质的泵源,可以说,为准相位匹配(QPM)频率变换的实现,为连续的小型化,全固化激光器开辟了一个广阔的新天地。

## 1.2 准相位匹配技术的发展历史与现状

1962年,Armstrong与Bloembergen等人<sup>[4]</sup>就提出了准相位匹配的基本思想,成为准相位匹配理论的开山之笔。他们借用半经典理论,推导了光在非线性晶体中的相互作用方程,认为基频光与谐频光之间可以通过多种途径来实现能量的转移,但是由于当时非线性材料和加工技术条件所限,无法制备出具备准相位匹配条件的晶体,致使在相当长的一段时间内,准相位匹配只能停留在理论阶段,无法实际应用。

许多年来,科学家们对准相位匹配理论和技术的研究不断推向深入,而且一直在不断探索、寻找实现准相位匹配的技术途径,直到1975年,C. F. Dewey等人发现ZnSe、ZnS的旋转孪晶可以提高倍频转换效率<sup>[6]</sup>。1976年,M. S. Piltch<sup>[7]</sup>及M. Okada等人<sup>[8]</sup>分别用3~5片CdTe、GaAs、LiNbO<sub>3</sub>、石英晶体等材料的薄片,以自发极化方向交替变化的方式堆积起来,满足准相位匹配条件实现了倍频输出,这些方法的共同缺点是由于材料厚度远大于相干长度,利用的是高阶的准相位匹配,因此效率很低,且实验重复性差。于1980年开始,我国南京大学闵乃本院士领导的科研组在Czochralski提拉法生长铌酸锂晶体的过程中,通过控制晶

体生长时的温度涨落,生长出畴周期极化反转的光学超晶格晶体<sup>[9]~[15]</sup>,并进行了大量的倍频实验,之后他们又用同样的方法生长出周期性畴反转的LiTaO<sub>3</sub>晶体<sup>[16]</sup>。用这种方法制备出来的晶体,通光面积大,可以大量生产,但是,生长条件要求复杂,精确度难于控制。多年来,以色列的M. Roth等人也一直在深入研究KTP晶体的生长条件与铁电畴特性的关系,2001年,他们通过控制晶体生长过程中的离子浓度梯度、温度梯度等手段,用熔盐法直接成功生长出周期极化KTP晶体<sup>[17]</sup>。

M. Yamada等人<sup>[18]</sup>于二十世纪九十年代初首次利用外加电场极化法对铁电晶体的铁电畴实现周期性极化反转,调整其非线性系数使之满足准相位匹配条件,成功地实现了倍频输出,掀起了这一研究领域新一轮的研究热潮。在周期极化铌酸锂(PPLN)器件研究中,美国斯坦福大学的M. M. Fejer等人敏锐地看到了电场极化铁电体制备准相位匹配器件的发展潜力,投入巨大经费研究,不断取得新的成果,成为这一研究领域的杰出代表。他们不仅在周期极化LiNbO<sub>3</sub>晶体的制备技术上日渐成熟,而且在非线性光参量效应产生多频率波(OPG)(OPO)、脉冲整形与压缩、超短脉冲产生和利用周期极化铌酸锂波导器件中的级联二阶非线性效应( $\chi^{(2)}:\chi^{(2)}$ ),实现光通信波段的波长变换等方面的研究都取得了巨大的成功<sup>[19]~[27]</sup>,随着研究的进一步深入,准相位匹配技术及器件将会对未来全光通信系统的发展产生重要影响。

目前,用于准相位匹配的非线性材料为数众多,各种新型材料仍然不断涌现,经过十几年的发展,准相位匹配反转畴的光栅结构已经在许多材料中得以实现,除了LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>之外,韩国的Joong Hyun Kim等人还用液体电极方案对KNbO<sub>3</sub>晶体进行了极化反转研究,制备了 $5\times 9\times 0.925\text{mm}^3$ 的PPKN晶体,并在倍频实验中获得了34%的转换效率<sup>[28]</sup>。瑞典的Karlsson等人还研究了PPKTP晶体和同族的PPRTA晶体<sup>[29]</sup>。在周期极化准相位匹配技术方面,美国、以色列、法国、日本等国家已经掌握了比较成熟的制作工艺,实现了产品的商品化,广泛用于科学研究、国防军事、通信及环保等领域,但器件价格十分昂贵。

国内致力于研究制备准相位匹配技术和器件的单位也很多,有前面提到南京大学闵乃本院士等研究人员从事研制周期极化反转的铌酸锂晶体、钽酸锂晶体,水平几乎与世界同步,他们还尝试了用快速热处理后Li<sub>2</sub>O外扩散法与质子交换法实现铁电畴的周期极化反转<sup>[30]</sup>。上海交通大学的研究人员也从2002年开始报道他们在自行研制的20mm长的周期极化铌酸锂波导器件中实现了1.5 $\mu\text{m}$ 波段的级联二阶非线性波长变换,用35mW的泵浦光就得到了90%/W·cm的归一化转换效率<sup>[31]~[33]</sup>。南开大学的研究人员用近理想化学配比的铌酸锂晶体进行电场极化反转实验,也获得了较好的成果。与此同时,浙江大学、清华大学也都在进行各自的

研究。天津大学从 1994 年开始研究制备周期极化铌酸锂 (PPLN)，并进行了倍频实验，取得了较大进展，目前又在进一步深入研究电场极化磷酸氧钛钾 (KTP) 晶体，争取向器件产品化的方向迈进。

### 1.3 国内外 PPKTP 研究现状与发展趋势

周期极化 KTP (PPKTP) 晶体以其自身的许多优势，越来越为人们所关注，高质量的 PPKTP 晶体以其优良的品质完全有潜力替代双折射相位匹配倍频晶体，在较高功率情况下，PPKTP 器件比常规 KTP 晶体的倍频输出有明显的优势，如图 1-1 所示。它可以广泛用于光参量振荡和放大、倍频、全光波长变换等光变频技术及全光开关，光脉冲压缩、THz 波产生等方面，用 PPKTP 光参量器件可获得近红外可调谐激光输出，拓宽了非线性晶体的应用范围，并且可以根据不同应用，方便地设计出不同用途的器件，体积小、效率高，可广泛应用于国防、科研等相关领域，是全固态激光器产业链中的关键性器件。

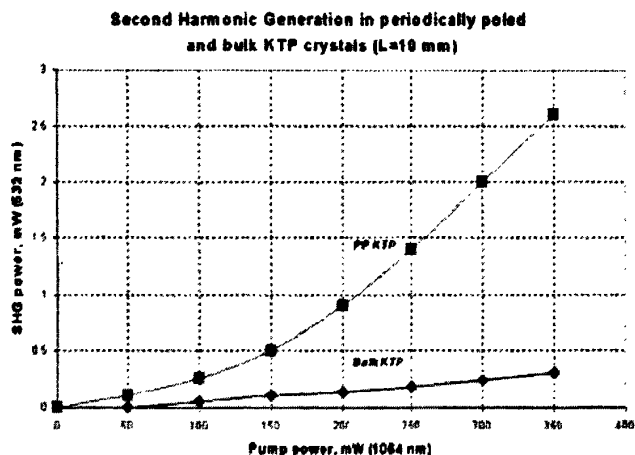


图 1-1 PPKTP 器件比常规 KTP 晶体的倍频输出

#### 1.3.1 周期极化 KTP 制备技术

对周期极化KTP制备技术的研究目前比较成功的途径主要有两种：一种是通过在居里点附近控制KTP晶体生长过程中的温度涨落和化学组分等因素，使其在生长过程中依次形成自发极化方向交替变换的畴结构，直接生长出满足准相位匹配条件的晶体，这种方法晶体尺寸不受限制，可以得到大孔径的非线性晶体，在高功率、大孔径激光应用中至关重要，但这项技术难度系数较高，成本过高；另一种也是目前普遍使用的方法，就是用高压电场对铁电晶体进行周期性极化来制

备准相位匹配器件的方法。早在 1994 年, Q. Chen 等人<sup>[34]</sup>就开始用电场极化法对 KTP 晶体进行极化反转研究, 与电场极化 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的过程相似, 电场极化制备 PPKTP 的技术也是采用半导体制作工艺中的光刻技术在晶体的抛光表面将电极制作成周期性图案, 通过这种具有周期性图案的电极, 用高压电场迫使晶体中的自发极化方向发生反转, 形成周期性交替变化的铁电畴, 实现非线性系数的调制, 从而满足相位匹配条件。因此, 这种技术具有重复性好、工艺简单等优点。

目前采用电场极化对熔盐法生长的 KTP 晶体进行反转的研究, 以瑞典的 Karlsson 等人<sup>[35]-[44]</sup>为代表的研究小组和以色列的 Rosenman 等人<sup>[45]-[50]</sup>为典型代表。由于熔盐法生长的 KTP 晶体电导率过高、在高压电场的作用下容易击穿, 他们分别采用铷离子交换和低温 (170K) 极化的方法降低晶体的电导率, 在高质量的电场极化 KTP 晶体器件研制方面已经实现了商品化, 并在光参量振荡 (OPO)、光参量放大 (OPA) 等应用领域的研究也处于世界领先地位。

### 1.3.2 周期极化 KTP 的应用与发展趋势

用 PPKTP 晶体实现蓝绿光倍频输出的实验很多, 通过极化技术的改进可以制作小到 3 $\mu\text{m}$  的周期反转光栅, 得到了蓝紫、甚至紫外光的倍频输出。1998 年, 瑞典的 Karlsson 等人就利用 1mm 厚的 PPKTP 获得了连续倍频绿光输出<sup>[51]</sup>, 最大转换效率为 66%。接着, 他们用周期为 6.09 $\mu\text{m}$  的 PPKTP 晶体在 740mW、946nm 波长激光的泵浦下, 得到了 500mW 的稳定蓝光输出<sup>[52]</sup>。之后, 他们又在 1mm 厚, 9mm 长的 KTP 晶体上制作了 2.95 $\mu\text{m}$  的小周期<sup>[53]</sup>, 利用一阶准相位匹配倍频获得了 390nm 的紫外光连续输出, 归一化转换效率为 1.1%/W·cm。2000 年, 英国的 P. A. Champert 和 S. V. Popov 等人<sup>[54]-[57]</sup>利用种籽半导体二极管和掺镜光纤放大器放大输出的 1064nm 波长的激光, 泵浦一块体积为 10 $\times$ 5 $\times$ 0.5mm<sup>3</sup>, 周期为 9.0 $\mu\text{m}$  的 PPKTP 晶体, 获得了高达 6W 的平均倍频绿光输出, 泵浦耗尽为 55%, 归一化转换效率 1.7 $\times$ 10<sup>-3</sup>/W·cm。这种紧凑高效的短波长激光器可以用于泵浦掺钛蓝宝石激光器和参量振荡器, 在商业上可以取代体积庞大的 Nd: YAG 倍频激光器和氩离子激光器。2001 年, 同一个研究小组的 P. C. Reeves-Hall<sup>[58]</sup>又报道了他们利用 PPKTP 中的频率上转换和 Raman 放大器中的绝热压缩脉冲, 获得了由 Raman 泵浦功率确定的、在 0.73-9ps 范围内脉冲宽度可调的脉冲输出, 它的重复率和波长都可以选择, 可以作为高功率光纤放大器和周期极化晶体的种籽光源使用。2002 年, 他们又在互联网上展示了用种籽 Yb/Er 共掺的激光放大器输出的峰值功率为 70W 的单模 1544nm 的红外光泵浦一块 1.7cm 长光栅周期为 23 $\mu\text{m}$  的 PPKTP 晶体, 获得了平均功率高达 8.4W 的接近衍射极限的 772nm 的高质量倍频光<sup>[59]</sup>, 温度带



宽为  $11.2^{\circ}\text{C}$ ，有效非线性系数估计为  $10\text{pm/V}$ 。2003 年，以色列的 G. Marcus 等人<sup>[60]</sup>报导了他们用  $12\text{nm}$  (FWHM) 带宽的掺钛蓝宝石激光器泵浦 PPKTP 参量产生器 (OPG) 获得了大约 50% 啁啾带宽的超宽带啁啾光源，这种光源在原子和分子动态研究中非常重要。2005 年，法国的 R. Le Targat 等人<sup>[61]</sup>报导了他们利用  $922\text{nm}$  半导体激光器，在 PPKTP 晶体上实现了  $461\text{nm}$  的蓝光输出，转换效率达到 75%。

在 OPO 中可以获得高功率、高重复率的宽带可调谐变频输出，是 PPKTP 另一个可以大显身手的研究领域。目前，用高压电场极化技术已经获得了最厚  $3\text{mm}$  的 PPKTP 晶体，加上 KTP 晶体光损伤阈值高、光折变效应低，适合室温下运行的特点，许多人将它用于参量振荡的研究。1999 年，瑞典的 J. Hellström 和 H. Karlsson 等人用自行研制的  $3\text{mm}$  厚的 PPKTP 晶体进行了纳秒光参量振荡器的研究<sup>[62, 63]</sup>，单频振荡时最大转换效率为 45%，得到最大的输出信号光和空闲光的脉冲能量为  $18\text{mJ}$ ，最大的平均输出功率为  $2\text{W}$ ，并且在实验中得到了双频振荡时高达  $24\text{W}$  的平均输出功率，但输出不稳定。德国的 U. Stroöbner 等人与以色列的 G. Rosenman 合作<sup>[64]</sup>，在  $18 \times 24\text{mm}^2$  大小的 PPKTP 晶体上，获得了调谐范围从  $550\text{nm}$  到  $2830\text{nm}$  光谱区间的超宽带输出，并且在  $850\text{mW}$  的泵浦下得到了  $210\text{mW}$  的空闲光输出，泵浦耗尽为 80%。2006 年，东京大学 Shigenari Suzuki, Hidehiro Yonezawa 等<sup>[65]</sup>人报导了利用 PPKTP 晶体，在低阈值连续泵浦 OPO 条件下获得了  $860\text{nm}$  处  $-7.2 \pm 0.2\text{dB}$  的光脉冲压缩，同年，瑞典 M. Tiihonen 等人<sup>[66]</sup>报道他们利用 PPKTP 的 OPA 实现了  $1.1 \mu\text{m} \sim 1.65 \mu\text{m}$  波长范围内的可调窄波段脉冲输出，脉冲带宽为  $80\text{THz} \sim 0.3\text{THz}$ ，利用  $60 \mu\text{J}$  的泵浦光获得  $6.5 \mu\text{J}$  的信号光，测得参量增益为  $70\text{dB}$ 。他们还利用 PPKTP 报导了内腔 OPO 产生 UV 的实验研究，装置原理如图 1-2 所示。

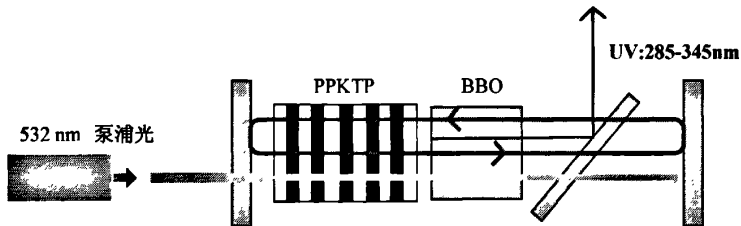


图 1-2 PPKTP 晶体内腔 OPO 获得 UV 输出装置示意图

### 1.3.3 周期极化 KTP 的国内外发展状况

目前美国、英国、法国、以色列、日本、韩国、瑞典等国以及我国台湾地区

都有 PPKTP 和 PPLN 商品面世，并屡有新的研究进展报导，几乎所有有关准相位匹配技术器件的制备技术都掌握在国外专家手中，这对我国频率变换技术在国防事业中的发展极为不利。我国国内至今没有产品。PPKTP 倍频器件在国外售价视其通光长度约 1500-4000 美元/片，而自己研制生产，如以 500 片/年计算，单片成本约为 2000 元，单价 8000 元，总销售额 400 万元，利润约 300 万元。大批量生产具有成本低，效益高等特点，具有很高的经济效益和社会效益。

我们的课题组从 2003 年开始研究 KTP 晶体的周期极化反转特性并研制 PPKTP 晶体。研制的扇形 PPKTP 晶体倍频器件可输出 70mw 的倍频绿光，倍频转换效率为 8.7%，研制的框形均匀周期 PPKTP 倍频器件输出 13mw 以上的倍频绿光，其归一化转换效率为 1.69%，接近理论最大值，转换效率在国内领先。国内目前仍未见研制 PPKTP 的报道，我们的研究工作取得的成果填补了国内空白。

#### 1.4 课题来源与论文的主要工作

本课题来源于国家自然科学基金资助项目“KTP 晶体的周期极化特性研究”（批准号：60377018）。本文的主要工作是研究 KTP 晶体的周期极化反转特性，利用外加电场法对 KTP 晶体进行周期极化反转，实现基于准相位匹配技术的 1064nm 基频光的倍频转换。

本文紧紧围绕准相位匹配技术，对周期极化 KTP 晶体倍频的理论特性和实验进行了研究，对其理论分析、技术和方法的改进、实验结论进行了详细的论述。全文主要分为以下五个部分：

第一部分：对准相位匹配技术的基本原理及准相位匹配的倍频进行了理论分析，将两种类型的准相位匹配倍频进行了比较，并分析了三种基频光源泵浦下的倍频过程的考虑因素。

第二部分：比较了准相位匹配中三种常用的晶体，分析了 KTP 晶体的介电特性、光学特性和光损伤特性等主要性质。

第三部分：对周期极化 KTP 晶体制备中周期极化电极结构的设计、极化反转对电源的要求进行了详细分析。设计制作了波形可调的高压脉冲电源，并研制出一台可产生所设计波形、序列脉冲方波和多种组和波形的任意波形发生器。优化了周期极化反转中的电极方案，尝试将光栅电极附在 C-面（负畴面）。

第四部分：分析了 KTP 晶体极化过程中畴壁运动的机理，通过对畴壁运动速率和周期电极结构的静电场计算，进行了极化参数的选择与优化，在实验中采用高电压场与低电压场相结合的极化反转方案。采用电光效应实时监控、倍频通光二维监控相结合的监控方法，用液体电极方案的外加电场极化法制备出均匀和

扇形周期结构的 PPKTP 倍频器件。

第五部分：研究了 PPKTP 晶体的倍频特性，分析了其调谐与容差特性及调谐方案，进行了自行制备的 PPKTP 倍频器件的单通倍频和对称共焦腔倍频实验，实验结果为国内领先，填补了国内空白。

## 第二章 准相位匹配原理与倍频理论

### 2.1 准相位匹配技术简介

利用各向异性晶体双折射特性的角度相位匹配和人为地在非线性晶体上制备出周期结构的准相位匹配 (QPM) 都能用来实现高效的频率转换, 其中准相位匹配技术以其独特的优势, 已成为当前诸多领域的研究热点之一。

#### 2.1.1 准相位匹配的基本原理<sup>[12]-[16]</sup>

准相位匹配是通过在非线性材料中引入对非线性极化率的周期调制, 来补偿相互作用光波之间由于色散所累积的相位失配的一种有效方法, 理论上它可以利用晶体的整个通光范围和最大的非线性系数, 克服了角度双折射相位匹配难以解决的空间走离、转换效率较低和对倍频晶体要求较高等缺点。目前, 准相位匹配是通过周期性地反转铁电晶体的晶向, 从而使有效非线性系数交替变化而得到。

图2-1是利用周期极化晶体实现QPM的示意图, 图中铁电畴的方向周期性相互反转, 使有效非线性系数在 $+d_{eff}$ 和 $-d_{eff}$ 之间交替变化, 可以实现通光路径上对

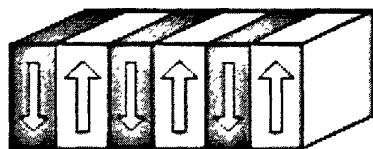


图 2-1 准相位匹配原理示意图, 箭头方向为铁电畴的自发极化方向

介质非线性的空间调制。周期极化铁电体的物理性质是空间坐标的周期函数, 相互作用波仍然以不同的相速度传播, 但是当累计相位失配达到 $\pi$ 时, 由于非线性极化张量反号使得相位差重置。由于相邻电畴自发极化矢量相反, 因而与奇数阶张量相联系的物理性质, 如倍频系数、电光系数及压电系数等的符号亦相反。

#### 2.1.2 准相位匹配的优势

准相位匹配的出现使得那些在通常条件下无法实现相位匹配的晶体和通光波段得以实现频率变换, 拓宽了光频的范围, 使宽波段激光输出成为可能, 大大推动了激光变频技术的发展。

具体的说, 与双折射相位匹配相比, 准相位匹配主要有以下优势:

- 1、准相位匹配不要求正交光束, 即非线性系数不必是非对角张量元, 因此

可以充分利用非线性介质的最大非线性系数。如对于  $LiNbO_3$  晶体, 利用其最大非线性系数  $d_{33}$  (27pm/V) 的准相位匹配同利用  $d_{31}$  的双折射相位匹配相比, 有效非线性转换效率理论上可以提高  $(2d_{33}/\pi d_{31})^2 \approx 23$  倍。

- 2、在频率变换技术中, 转换效率正比于基波与谐波互作用的长度的平方(非线性晶体的长度), 在双折射相位匹配技术中, 相互作用受相干长度和走离效应的限制, 而 QPM 不存在走离效应, 对入射角要求降低。因此, 可使用较长的晶体, 以获得较大的变频光能量。
- 3、在双折射相位匹配技术中, 一般只在一定的波长范围内才能实现折射率相等, 从而限制了能够进行频率变换的波长范围。而采用 QPM 技术, 对应于不同的波长, 可设计与其对应的周期结构, 因此对透光区内任意波长的光波都不存在匹配的限制。

## 2.2 准相位匹配的倍频理论

倍频是二次谐波产生的过程 (second-harmonic-generation, SHG), 是最简单的频率变换过程, 从中我们可以得到电磁场相互作用的基本内在规律。假设入射光波的频率为  $\omega_F = \omega_1 = \omega_2$ , 即只有一个入射电磁场, 经过介质的二阶非线性作用, 产生  $\omega_{SH} = \omega_F + \omega_F = 2\omega_F$  的倍频光波, 假设材料的损耗忽略不计, 并仅限于稳态解 ( $\frac{\partial E}{\partial t} = 0$ ) 的情况下, 可以得到的倍频耦合波方程如下:

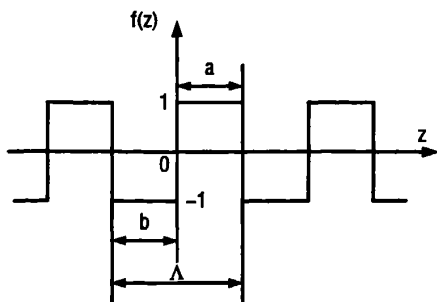
$$\begin{aligned} \frac{\partial E_F}{\partial z} &= -\frac{j\omega^2}{k_F c^2} d_{eff}(z) E_{SH} E_F^* \exp(-j\Delta k z) \\ \frac{\partial E_{SH}}{\partial z} &= -\frac{1}{2} \frac{j(2\omega)^2}{k_{SH} c^2} d_{eff}(z) E_F E_F \exp(j\Delta k z) \end{aligned} \quad (2-1)$$

其中

$$\Delta k = k_{SH} - 2k_F = 2\pi \left( \frac{n_{SH}}{\lambda/2} - 2\frac{n_F}{\lambda} \right) = \frac{4\pi}{\lambda} (n_{SH} - n_F) \quad (2-2)$$

准相位匹配理论研究的另一个方法是采用 *Fourier* 方法进行分析。以倍频过程为例。周期性地反转晶体的非线性系数, 即引入了周期函数  $f(z)$  对有效非线性系数  $d_{eff}$  的周期调制,  $f(z)$  如图 2-2 所示。

$$f(z) = \begin{cases} 1 & n\Lambda < z < n\Lambda + a \\ -1 & n\Lambda + a < z < (n+1)\Lambda \end{cases} \quad (2-3)$$

图 2-2 调制函数  $f(z)$  的波形

$$d_{\text{eff}}(z) = d_{\text{eff}} f(z) \quad (2-4)$$

其中调制周期为  $\Lambda = a + b$

将  $f(z)$  展开为 *Fourier* 级数:

$$f(z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} d_m \cdot e^{jm \frac{2\pi}{\Lambda} z} \quad (2-5)$$

求得 *Fourier* 系数  $d_m$  为

$$d_m = \frac{2}{m\pi} \sin(m\pi D) e^{-jm\pi D} \quad (2-6)$$

其中  $D$  为占空比,  $D = \frac{a}{\Lambda} = \frac{a}{a+b}$

因此在式 (2-4) 有:

$$d_{\text{eff}}(z) e^{-j\Delta k \cdot z} = d_{\text{eff}} \left[ \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{2}{m\pi} \sin(m\pi D) e^{-jm\pi D} \cdot e^{jm \frac{2\pi}{\Lambda} z} \right] \cdot e^{-j\Delta k \cdot z} \quad (2-7)$$

定义准相位失配因子:

$$\Delta k_Q = \Delta k - \frac{2m\pi}{\Lambda} \quad (2-8)$$

在准相位匹配的条件下, 要求若选择调制周期  $\Lambda$  使得空间谐波  $jm \frac{2\pi}{\Lambda} z$  能够补偿相位失配  $-j\Delta k \cdot z$ , 便可以实现准相位匹配, 此时有  $\Delta k_Q = 0$ , 即

$$\Lambda = m \frac{2\pi}{\Delta k} = 2m\Gamma$$

我们称  $k_m = \frac{2\pi m}{\Lambda}$  为第  $m$  阶倒格矢量,  $m$  称为准相位匹配的阶数。

由于  $d_m$  引入的常数相移  $e^{-jm\pi D}$  对所求的电场的振幅没有影响, 对准相位匹配有贡献的是  $d_m$  的模:

$$|d_m| = \sqrt{d_m \cdot d_m^*} = \frac{2}{m\pi} |\sin(m\pi D)| \quad (2-9)$$

当占空比  $D = 1/2$  时,

$$|d_m| = \begin{cases} \frac{2}{m\pi} & , m = 2n \\ 0 & , m = 2n-1 \end{cases}$$

当占空比  $D=1/4$  或  $3/4$  时,

$$|d_m| = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{m\pi} & , m = 2n-1 \\ \frac{2}{m\pi} & , m = 4n-2 \\ 0 & , m = 4n \end{cases}$$

其中  $n$  为正整数。图 2-3 为 *Fourier* 系数  $d_m$  与占空比  $D$  的关系。显然, 当  $m=1$  且  $D=1/2$  时,  $|d_m|$  得到最大值  $2/\pi$ 。对于  $m=2$ ,  $D=1/2$  时,  $|d_m|=0$ , 是不能实现准相位匹配的。但当  $D=1/4$  或  $3/4$  时, 则可以实现二阶准相位匹配。

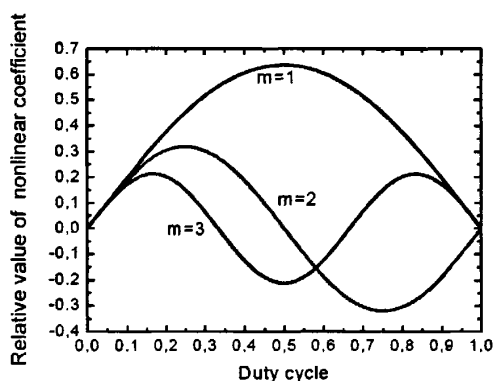


图 2-3 对应不同占空比  $D$ ,  $m=1, 2, 3$  时 *Fourier* 系数  $d_m$  的变化关系

根据以上的分析, 准相位匹配的非线性系数可以表示成为下式:

$$d_{QPM} = |d_m| d_{eff} = \frac{2}{m\pi} |\sin(m\pi D)| d_{eff} \quad (2-10)$$

利用 (2-10) 即可以对准相位匹配的效率与各参数的关系进行计算与分析。带入 (2-1) 式并可以得到 QPM 倍频耦合波方程:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_F}{\partial z} &= \frac{2i\omega}{n_F c} E_{SH} E_F^* \sum_{m=-\infty}^{+\infty} d_{QPM} \exp(i\Delta k_Q z) \\ \frac{\partial E_{SH}}{\partial z} &= \frac{2i\omega}{n_{SH} c} E_F E_F^* \sum_{m=-\infty}^{+\infty} d_{QPM} \exp(i\Delta k_Q z)\end{aligned}\quad (2-11)$$

对于小信号近似情况，基频光损耗可以忽略，则有  $\partial E_F / \partial x = 0$ ，我们可以对 (2-1) 式第二个方程在整个晶体长度  $L$  上直接积分，基频光强度表示为： $I_F = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n_F E_F E_F^*$ ，因此 SHG 光功率密度可以表示为：

$$I_{SH} = \frac{2\omega^2 d_{eff}^2 L^2 I_F^2}{n_{SH} n_F^2 \epsilon_0 c^3} \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (2-12)$$

由光功率密度  $I = \frac{P}{S_{eff}} = \frac{1}{2} n c \epsilon_0 |E|^2$ ，设平面波光束有效截面积  $S_{eff}$  为 1，可知倍频光功率为：

$$P_{SH} = \frac{8\pi^2 d_{eff}^2 L^2 I_F^2}{n_{SH} n_F^2 \epsilon_0 \lambda^2 F c} \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (2-13)$$

式中函数  $\text{sinc}(\xi) = \sin(\xi) / \xi$ ，上式说明谐波场与传播距离的关系在粗聚焦限度即平面波假设的情况下是成立的。产生场与传播距离和非线性系数的平方成正比。当  $\Delta k = 0$  时，SHG 的光功率密度达到最大值，如图 (2-4) 所示：

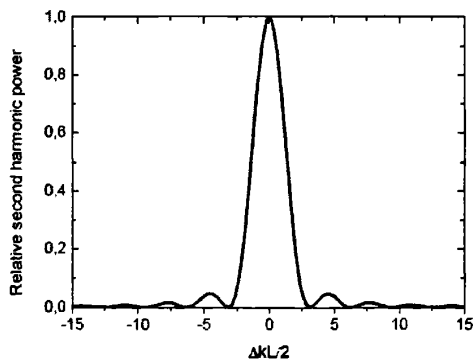


图 2-4 关于  $\frac{\Delta k L}{2}$  的非线性二次谐波相对变化

高斯光束在激光应用和非线性相互作用研究中最常见，Boyd和Kleinman<sup>[1]</sup>首次提出解决高斯光束转换效率的方法。因为高斯光束的横截面积为  $A = \pi w_0^2$ ，其中  $w_0$  为高斯光束的束腰半径，在作用长度  $L$  内，由  $P = IA$ ，我们可以得到倍频光功



率:

$$P_{SH} = \left( \frac{2\omega_F^2 d_{eff}^2 k_F P_F^2}{m_F^2 n_{SH} \epsilon_0 c^3} \right) Lh(B, \xi) \quad (2-14)$$

其中  $\omega_F$  和  $k_F$  分别是基频高斯光束的频率和波矢量,  $c$  是真空中光速,  $h(B, \xi)$  为 Boyd-Kleinman 调焦因子。  $\xi = L/Ab$ , 其中  $b = 2m_F \omega_0^2 / \lambda$ , 它是束腰半径  $\omega_0$  对应的共焦参量,  $B$  是双折射参量。考虑无走离且  $B=0$  的情况  $h(B, \xi)$  在  $\xi = 2.84$  处取最大值, 此时为倍频的最优调焦情况,  $h(B, \xi) \sim 1$ 。

## 2.3 关于 I 类和 II 类 QPM 倍频的讨论

### 2.3.1 两类 QPM 倍频的光栅周期

当各波矢同直线时, 由 (2-8) 可知准相位匹配倍频失配因子:

$$\Delta k_Q = k_{SH} - 2k_F - k_m \quad (2-15)$$

并有  $k_m = 2m\pi / \Lambda$ 。当倍频光与基频光满足准相位匹配时,  $\Delta k_Q = 0$ , 光栅周期可以表示为:

$$\Lambda = \frac{2m\pi}{k_{SH} - 2k_F} = \frac{m\lambda_F}{2(n_{SH} - n_F)} \quad m=1, 2, 3\cdots$$

在倍频过程中有两种准相位匹配类型, 它们的主要区别是线性极化矢量的取向不同, I 类 QPM 过程中, 两个极化矢量是平行的, 而在 II 类 QPM 过程中, 它们是正交的。

在 I 类 QPM 倍频过程中, 当基频光电场平行于晶体极轴方向 ( $z$ -方向) 是, 我们可以利用其最大非线性系数 (对 KTP 及其同形体而言为  $d_{33}$ )。因此倍频光也同样平行于极轴。这个过程可以表示为  $E_F^x E_F^x \rightarrow E_{SH}^z$ 。则 I 类 QPM  $m$  阶倍频的光栅周期为:

$$\Lambda^I = \frac{m\lambda_F}{2(n_{SH}^z - n_F^z)} \quad (2-16)$$

其中  $n_{SH}^z$  和  $n_F^z$  分别为基频和倍频光沿晶体  $z$  轴方向的折射率值。

在 II 类 QPM 倍频<sup>[3]</sup>过程中, PPKTP 的  $z$ -切,  $x$  传播方向取非线性系数  $d_{24}$ 。基频光两个正交分量产生偏振垂直于极轴 ( $y$  轴) 的倍频光。这个过程可以表示为  $E_F^y E_F^z \rightarrow E_{SH}^y$ , 此时式 (3-7) 中的  $n_F^z$  替换为  $(n_F^z + n_F^y)/2$ , 则有:

$$\Lambda^{II} = \frac{m\lambda_F}{2n_{SH}^y - n_F^z - n_F^y} \quad (2-17)$$

对于熔盐法生长的 KTP 晶体, 通过 Sellmeier 方程<sup>[2]</sup>以及 (2-16、17) 式解得的一阶 I 类和 II 类 QPM 倍频的周期曲线如图 2-5 所示, 从图中可以看出, 在基

频光谱从 700nm 到 900nm 的范围内， $\Lambda^{\Gamma}$  是 I 类 QPM 倍频光栅周期的几倍。

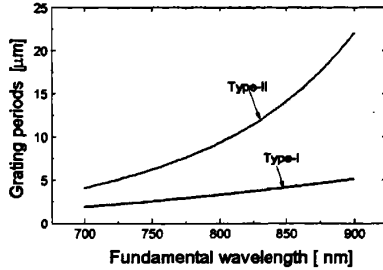


图 2-5  $m=1$ , I 类和 II 类 QPM 倍频的  $\Lambda$  曲线

### 2.3.2 波长与温度允许带宽

由以上分析可知，准相位匹配转换效率正比于  $\text{sinc}^2(\Delta k_0 L / 2)$ ，因此当  $\Delta k_0 L / 2 = 0.4429\pi$  时， $\text{sinc}^2(\Delta k_0 L / 2) = 1/2$ 。由此可以找到影响  $\Delta k_0$  的物理量变化时允许带宽的半极大全宽度和波长的调谐速度。

(1) 准相位匹配的波长允许带宽<sup>[4]</sup>是非线性过程的一个重要参数，在光栅周期均匀的情况下，I 类和 II 类 QPM 波长允许带宽可以表示为：

$$\Delta\lambda_{FWHM}(\text{I}) = \frac{0.4429\lambda}{L} \left| \frac{n^2_{SH} - n^2_F}{\lambda} + \frac{\partial n^2_F}{\partial \lambda} - \frac{1}{2} \frac{\partial n^2_{SH}}{\partial \lambda} \right|^{-1} \quad (2-18)$$

$$\Delta\lambda_{FWHM}(\text{II}) = \frac{0.4429\lambda}{L} \left| \frac{2n^y_{SH} - n^2_F - n^y_F}{2\lambda} + \frac{1}{2} \frac{\partial n^2_F}{\partial \lambda} + \frac{1}{2} \frac{\partial n^y_F}{\partial \lambda} - \frac{1}{2} \frac{\partial n^2_{SH}}{\partial \lambda} \right|^{-1} \quad (2-19)$$

图 2-6 为 I 类和 II 类 QPM 的波长允许带宽值，可知 II 类准相位匹配的波长允许带宽比 I 类的要宽。

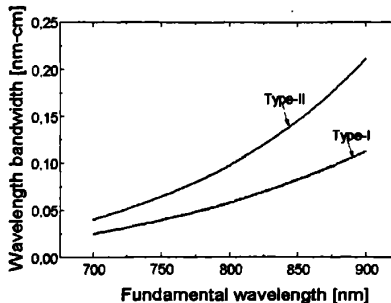


图 2-6 I 类和 II 类 QPM 的波长允许带宽值

(2) 当温度变化时, 由于折射率和温度的依赖关系,  $k_c$  发生改变, 也由于热膨胀效应而改变了器件的长度和周期。因此必须考虑  $\Delta k_c L$  对温度的微分, 而不能仅仅是  $\Delta k_c$ 。对应固定的波长有:

$$\Delta T_{FWHM} = \frac{0.4429\lambda_F}{L} \left| \frac{\partial n_{SH}}{\partial T} \right|_{T_0} - \frac{\partial n_F}{\partial T} \Big|_{T_0} + \alpha(n_{SH} - n_F) \Big|^{-1} \quad (2-20)$$

——  $\alpha$  为热膨胀系数,  $\alpha$  对应于 KTP 晶体的取值由 Bierlein 等人<sup>[65]</sup> 给出。

——  $T_0$  为折射率随温度的变化, 对应的最佳匹配温度, 由 Wiechman<sup>[66]</sup> 给出。

材料色散较小的情况下, 温度的带宽随着波长的增加而变宽。在波长的允许带宽内, 准相位匹配倍频 II 类准相位匹配的温度允许带宽比 I 类的要宽。

### 2.3.3 两类 QPM 倍频的优势比较

在 UV 区域, KTP 材料的离散迅速增加, 这使得在  $m=1$  时光栅周期  $\Lambda^I$  很小, 这也就对制作工艺提出了很高的要求。另一方面, 在基频光谱从 700nm 到 900nm 的范围内,  $\Lambda^II$  是 I 类 QPM 倍频光栅周期的几倍。

可见, 在短波长区域内, 由于 II 类 QPM 倍频过程相干长度充分增大, 可以降低周期光栅制作工艺的难度, 从这个角度讲, 相对 I 类 QPM 倍频有一定优势的。

其次, 正如我们上面的分析, II 类准相位匹配的波长允许带宽很宽, 这对于短脉冲的倍频过程十分有益。

第三, 在一些光参量振荡技术中, 获得偏振方向正交的信号光和闲频光输出可能更实用。

然而, 我们应该意识到由于 II 类 QPM 倍频的非线性系数  $d_{24}$  较之 I 类 QPM 倍频的非线性系数  $d_{33}$  要小几倍 (如 KTP 晶体,  $d_{24}=3.64\text{pm/V}$ ,  $d_{33}=16.9\text{pm/V}$ ), 因此转换效率要低得多。

## 2.4 准相位匹配倍频的转换效率

### 2.4.1 连续光的单通倍频

单通连续倍频是利用激光实现 UV 和可见光非线性频率转换的最简单的方式。其基本的实验装置示意图如图 2-7 所示,

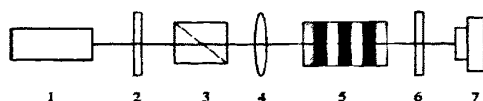


图 2-7 单通倍频实验装置:

1. 泵浦源; 2. 波片; 3. 起偏器; 4. 棱镜; 5. 非线性晶体; 6 滤波片; 7 功率计

对于高斯光束，由 (2-14) 式可以推出准相位匹配倍频的转换效率：

$$\eta = \frac{P_{SH}}{P_F} = \left( \frac{2\omega_F^2 d_{eff}^2 k_F P_F}{\pi n_F^2 n_{SH} \epsilon_0 c^3} \right) Lh(B, \xi) \quad (2-21)$$

可以看出晶体的转换效率随基频光能量和晶体长度成线性变化。因此我们可以理论上推断，增加晶体长度  $L$  将有利于提高倍频转换效率，但在实际操作中，这种方法又有其局限性：首先，晶体的长度是有限的，这取决于材料本身和生长晶体的技术，熔盐法生长的 KTP 晶体  $z$  平面的尺寸一般为  $30 \times 30 \text{ mm}^2$ ，而水热法生长的 KTP 的尺寸要更小。第二，至少对于 KTP 晶体而言，在过长的晶体上制作畴光栅结构也是十分困难的。另外，随着长度的增加，倍频过程受温度、波长和双折射变化的影响越大。

为了更好的比较不同材料和实验条件的转换效率，我们引入归一化转换效率，它表示基频光功率为  $1\text{W}$ ，晶体长度为  $1\text{cm}$  时的转换效率，其单位是  $\%/ \text{W} \cdot \text{cm}$ ：

$$\eta_{norm} = \frac{P_{SH}}{P_F^2 L} = \left( \frac{2\omega_F^2 d_{eff}^2 k_F}{\pi n_F^2 n_{SH} \epsilon_0 c^3} \right) h(B, \xi) \quad (2-22)$$

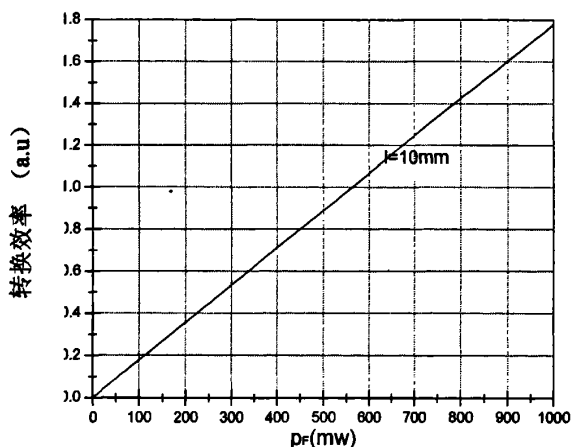


图 2-8 为 PPKTP 晶体 (10mm) 的转换效率关系

图 2-8 为 PPKTP 晶体 (10mm) 的转换效率关系，当  $P_F=1\text{W}$  时，对应的转换效率约为 1.78%。由 2-22 式可知，PPKTP 晶体常温下对应的倍频归一化转换效率，约为  $1.78\% / \text{W} \cdot \text{cm}$ 。

### 2.4.2 脉冲激光器的单通倍频泵浦损耗

由于脉冲激光器的峰值能量很高,即使其平均功率并不一定很高,使得它得转换效率会提高很多。在这种情况下,即使在单通倍频中,我们也需要考虑泵浦损耗的问题。在准相位匹配条件下,基频光损耗的倍频转换效率表示为<sup>[7]</sup>:

$$\eta_{SH} = \frac{\bar{P}_{SH}}{\bar{P}_F} = \tanh^2 \left[ \gamma'_{SH} \bar{P}_F \right]^{1/2} \quad (2-23)$$

其中 $\gamma'_{SH}$ 为一系列短脉冲的非线性系数。在ns和ps量级的脉冲中,我们假设在晶体中群速度色散(GVD)和自相位调制(SPM)可以忽略,因此对时间高斯形脉冲而言,有<sup>[8]</sup>:

$$\gamma'_{SH} = \gamma_{SH} \left[ \left( \frac{2 \ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \right] \frac{1}{\tau} \quad (2-24)$$

其中 $\tau$ 是半最大脉冲的持续时间, $f$ 是脉冲的重复频率, $\gamma_{SH} = \eta_{norm} L$ 是连续情况下无泵浦损耗的系数。

在(2-24)中,我们只考虑了基频泵浦损耗,然而在KTP晶体中,吸收作用的影响是不能忽略的,在高转换效率下,相当多的倍频辐射被吸收,使得转换效率降低。因此最大转换效率理论只适用于完全零吸收晶体。因此在基频光平均功率增大到一定程度后,由于倍频辐射的吸收,会使转换效率出现饱和状态。

饱和状态使转换效率随着输入能量的增加反而有所减小,这一状态也不能简单归结为基频光能量的损耗。另一方面,晶体通光长度的后部分对倍频能量的吸收要比前一部分的吸收增强也可以定性的解释这一现象。这种吸收导致晶体加热而使准相位匹配失配。而在L较长的晶体中,这种由于倍频能量被吸收而产生的热效应更为明显。

由于选择周期的自由度比较大,通过引入非均匀周期的啁啾光栅可以扩宽相位匹配的光谱,它可以通过补偿由于晶体对产生的二次谐波功率的吸收造成的沿光束路径连续增长的温度分布的不均匀性,对高功率倍频器件进行优化。

### 2.4.3 超短脉冲作用下的倍频

之所以要单独讨论一下fs量级的超短脉冲的情况,是由于在倍频过程中它与ps和ns量级的脉冲在时域上有一些差别。在超短脉冲过程中,我们要将群速失配(GVM)和群速度色散(GVD)也考虑进来。

在理论上,GVM只限于非线性晶体的有效相互作用长度上,脉冲的群速度与相位速度不同。因此,即使在相位匹配情况下, $\Delta k=0$ ,基频和倍频脉冲传播的群速

度也不相同。这就引起了它们在非线性晶体传播中的空间走离。群速度失配因子  $\gamma$  可以表示为<sup>[9]</sup>：

$$\gamma = \frac{1}{c} \left( n_{SH} - n_F - \lambda_{SH} \frac{\partial n_{SH}}{\partial n_F} + \lambda_F \frac{\partial n_F}{\partial \lambda_F} \right) \quad (2-25)$$

群速度失配对转换效率的影响取决于相互作用长度和走离长度的比值，我们把它定义为：

$$L_o = (|\gamma| \Delta \omega_F)^{-1} \quad (2-26)$$

其中  $\Delta \omega_F$  是基频脉冲的谱宽，基频脉冲持续时间为  $\tau_F$ ，则有：

$$\tau_F \Delta \omega_F \approx 1 \quad (2-27)$$

因此， $L_o$  可以写成：

$$L_o \approx \frac{\tau_F}{|\gamma|} \quad (2-28)$$

当  $L < L_o$  的情况，短脉冲的倍频相似于相速度匹配的情况；当  $L > L_o$  的情况，由于存在走离现象，倍频过程伴随着强烈的倍频脉冲色散<sup>[10]</sup>和光谱展宽，倍频脉冲的持续时间为  $\tau_{SH}$ ，它取决于晶体的长度，可以表示为：

$$\tau_{SH} \approx |\gamma| L \quad (2-29)$$

光谱的展宽主要有两个因素：一是相位失配的影响，另一个是由于群速度走离。整个倍频光谱相应都正比于  $\sin[0.5L_{eff}\gamma(\omega - \omega_0)]/[0.5L_{eff}\gamma(\omega - \omega_0)]$ ，其中  $\gamma$  是群速度失配因子在 (2-25) 中已经给出， $L_{eff}$  是在连续情况下晶体的有效长度。

对于基频光脉冲高峰值功率所对应的 fs 量级倍频，基频光在非线性相互作用长度  $L_{NL}$  后快速损耗，非线性相互作用长度定义为：

$$L_{NL} = \frac{2n_F c}{\omega_F d_{eff} |E_F|} \quad (2-30)$$

$|E_F|$  是基频脉冲区域振幅，高峰值功率密度 ( $\propto |E_F|^2$ ) 的情况下，非线性相互作用长度会变短，这也导致了准相位容差带宽的功率密度展宽。也就是说，脉冲峰值功率越高，倍频脉冲展宽越为明显。

群速度色散也是导致基频和倍频脉冲时域色散的主要原因。

我们把色散长度  $L_d$  定义为<sup>[11]</sup>：

$$L_d = \frac{\tau_F^2}{2|k_2|} \quad (2-31)$$

$$\text{其中 } k_2 = \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} = \frac{\lambda_F^3}{2\pi c^2} \frac{\partial^2 n_F}{\partial \lambda_F^2} \quad (2-32)$$

在色散介质中，高斯光束传播距离  $x$  对应的脉宽可以表示为：

$$\tau_p = \tau_f \left[ 1 + \left( \frac{x}{2L_d} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2-33)$$

因为色散长度大大长于晶体长度，所以色散导致的脉冲展宽是可以忽略的。

## 第三章 KTP 晶体的主要性质

### 3.1 为什么选择 KTP 晶体

在我们已经掌握的大约 20000 种晶体中，只有很少比例的晶体具有满足非线性光学要求的内在非线性性质和较强的双折射性质。此外，除了具有非线性，一种晶体是否适宜在非线性光学研究中应用，还应具有很多其它的条件。其中一些重要的要求是：

- ◇ 晶体应具有较大的透光范围
- ◇ 晶体在较大尺寸情况下具有良好的光学均匀性
- ◇ 晶体的化学组成和晶体结构比较稳定
- ◇ 相对较低的生长成本和相对简单的加工需要
- ◇ 晶体的抗光损伤阈值较高

这些限制条件就限制了可供我们选择的晶体只有几十种，如果进一步要满足我们可见光产生、近红外辐射以及准相位匹配研究的需要，可供我们选择的晶体更是少之又少。就目前的研究来看，有三种晶体在准相位匹配技术研究中最为常见，它们是：

- 1) Lithium Niobate(LiNbO<sub>3</sub>或LN), Lithium Tantalate(LiTaO<sub>3</sub>或LT)
- 2) Potassium Niobate(KNbO<sub>3</sub>或KN)
- 3) Potassium Titanyl Phosphate(KTiOPO<sub>4</sub>或KTP)和KTP的同族晶体

下面对这几种晶体作以比较说明：

#### 1. LiNbO<sub>3</sub>和LiTaO<sub>3</sub>

人们对LiNbO<sub>3</sub>(LN)晶体尤其是同成分LN (CLN) 的研究比较广泛，它的透光范围为 350nm~5000nm。CLN对光的吸收和晶体的均匀性较好，尤其是它的非线性系数很大 ( $d_{33}=27\text{pm/V}$ ) 因而能获得较高的转换效率，这一优势使它倍受瞩目。然而在可见光区域。然而，LN易光折变损伤，导致光束扭曲<sup>[2]</sup>，在研究中光折变损伤确实是PPLN在高功率、短波长输出应用中的一个限制因素。另外，CLN的矫顽场很高，约为 21KV/mm，在实际研究中，由于这一限制样品，厚度通常只有 0.5mm。

同成分LT(CLT)与CLN相比，更为吸引人们注意的是，它的透光范围更接近UV(280nm)。K.Mizuuchi和K.Yamamoto等人报道了他们利用周期为 1.7  $\mu\text{m}$  的CLT获得了UV输出<sup>[3]</sup>的实验。但CLT也有着与CLN相似的矫顽场较高，光损伤阈值低的缺陷。

为了提高 CLN 和 CLT 的性能，人们对它们也作了一些改进：一是通过在晶



体中掺杂 Mg 获得 MgO:CLN, MgO:CLT, 以降低光损伤的影响; 二是增加锂离子含量, 获得近化学计量比 LN, LT (SLN, SLT); 三是基于以上两种方法获得近化学计量比的掺 Mg 晶体 (MgO:SLN, MgO:SLT)。

以上的改进都是为了有效的降低 CLN 和 CLT 晶体的矫顽场, 例如: MgO:CLN (5 mol%), MgO:CLT 的矫顽场分别为  $4.5 \text{ KV/mm}^{[4]}$  和  $2 \text{ KV/mm}^{[5]}$ , 与 CLN 的矫顽场 ( $21 \text{ KV/mm}$ ) 相比大大降低。再如: SLT 和 MgO:SLT<sup>[6]</sup> 的矫顽场约为  $1.7 \text{ KV/mm}$ , 已经可以满足实现较厚的准相位匹配器件的要求。同时, 改进得到的 MgO:CLN<sup>[7]</sup>, MgO:SLN<sup>[8]</sup>, MgO:SLT<sup>[9]</sup> 的光致损伤阈值也得到了显著提高, 但对于室温下的 SHG 过程仍然达不到实验要求。对于纯的 SLN 来说, 它的光损伤阈值更是比 CLN 低的多<sup>[10]</sup>, 同样制约着它在高功率、短波长输出中的应用。

## 2. KNbO<sub>3</sub>

KN 晶体因为其在可见光范围具有高光损伤阈值<sup>[11]</sup>和较大的非线性系数<sup>[12]</sup>等优点而成为 SHG 研究中的活跃分子。同时, KN 晶体的矫顽场为  $300\text{-}500 \text{ V/mm}^{[11][14]}$ , 较低的矫顽场也使得利用它制作较厚的周期极化器件成为可能。但是, KN 晶体在生长过程中很难形成准相位匹配所需要的单轴态, 在生长后的冷却过程中极易出现裂痕, 因而成品的价格十分昂贵。同时, 它往往在切割、刨光和高强度光照射时会自发极化, 这些缺陷也使 KN 晶体在应用中受到限制。

## 3. KTiOPO<sub>4</sub>

KTP 晶体日渐成为准相位匹配研究中的焦点, 不仅是因为它具有通光区域宽, 高非线性系数, 随温度变化折射率变化小, 较大的温度相位匹配带宽<sup>[15]</sup>, 稳定的化学组成和晶体结构等优点。更重要的是 KTP 比 LN 的抗光损伤阈值<sup>[15]</sup>要高得多 ( $300\sim 500 \text{ Mw/cm}^2$ )。KTP 晶体的矫顽场电压也只有 LiNbO<sub>3</sub> 的十分之一, 大约为  $2 \text{ kv/mm}$ , 因而利用 KTP 晶体很容易实现几个毫米厚的周期极化反转 (目前报道的最厚的 PPKTP 为  $3 \text{ mm}$ ), 因此, KTP 晶体非常适合用作大孔径激光器件以获得高功率输出。

同时, KTP 晶体的市场价格相对 KN 要低廉的多。目前, KTP 晶体的生长普遍采用熔盐法, 它是利用熔融态的盐类作溶剂, 让 KTP 慢慢从高温溶液中析出的方法, 生长成单晶, 也是大规模、低成本生长 KTP 晶体的常用方法。

然而 KTP 晶体在光强较高时会发生一种损伤现象。这种光色损耗, 也称为“灰迹” (grey-tracks), 是晶体中沿光束路径的细长色暗的区域, 它会在红外和可见光波段造成材料吸收的增加<sup>[16]</sup>。造成灰迹的原因可能是晶体中 Ti<sup>4+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 离子形成的色心。加热晶体可以降低灰迹的形成甚至使之消失, 经过一定的时间, 灰迹也可能自行消失。我们在 PPKTP 倍频实验中未发现灰迹现象, 但有些研究人员在 PPKTP 参量放大实验中观察到, 并将它归因于不同的电导率和杂质浓度造成

的。灰迹也是在高功率时降低转换效率的原因之一。

综合以上分析, KTP晶体具有良好的物化特性和稳定的生长技术, 可以替代LiNbO<sub>3</sub>晶体进行电场极化反转, 制作准相位匹配频率变换器。它有自己独特的优势, 如矫顽场电压低、光损伤阈值高、透光范围宽、无光折变效应等等。因此, 可以用电场极化法制备厚度大、周期小的准相位匹配器件, 用于功率密度高、透光孔径大的倍频或光参量振荡过程中。同时, 相对低廉晶体生长成本使KTP比KN更具竞争优势。因而, 随着准相位匹配研究的深入和极化技术的不断提高, KTP晶体并将以其优良的品质必将成为新型的短波光光源核心技术的首选器件, 并会在更多新的应用领域进一步开拓准相位匹配技术的应用。

## 3.2 KTP 晶体的结构和特性

### 3.2.1 KTP 晶体的生长

KTP晶体的溶解温度约为1150~1170℃<sup>[16][17]</sup>, 这就限制了KTP晶体不适宜采用方便的溶解生长方法, 如Czochralski方法。目前, 生长KTP晶体主要采用水热法<sup>[18]</sup>和熔盐法<sup>[19][20]</sup>。

水热法生长KTP是在用黄金衬里的高压釜中进行的, 采用高温高压下从过饱和水溶液中进行结晶的方法, 温度在350~600℃<sup>[19]</sup>, 压力约1800kg/cm<sup>2</sup>。一般生长周期约为3个星期, 采用水热法可以获得光学性质均匀且传导率相对较低的KTP晶体。但很难得到尺寸较大的晶体, 并由于成本较高而在实际应用中受到限制。

熔盐法就是用熔融态的盐类作溶剂, 让KTP慢慢从高温溶液中析出, 生长成单晶。是大规模、低成本生长KTP晶体的常用方法。一般的生长温度在700~1000℃, 熔盐法生长KTP可以有不同的技术方法: (1) 在装有坩埚加速旋转装置及坩埚底部装有冷却杆的炉子里熔盐缓慢冷却; (2) 在恒定的温度差 $\Delta T$ 条件下熔盐中溶质的梯度质量输运; (3) 顶部籽晶熔盐生长法。这些生长法所用的都是铂金坩埚。一种比较典型的坩埚是球形的, 直径为120mm, 它可以绕着水平轴旋转, 放置坩埚的炉子装有冷却杆。也有使坩埚绕着垂直轴线加速旋转的结构, 用这种装置可以生长出质量较好的KTP。熔盐法生长KTP的速度也很慢, 一般每星期1~2mm, 生长时间为5~8个星期。

本文采用的KTP样品为熔盐法生长获得的, 由北京中材人工晶体研究院提供。

## 3.2.2 KTP 晶体的空间结构

KTP晶体属正交晶系，其点群是 $mm2$ ，空间群为 $P_{na}2$ ，晶体的三个晶轴 $a, b, c$ 可以与主要的三个坐标轴 $x, y, z$ 相对应，按照一般文献所标注的， $c(z)$ 轴是晶体的极轴。KTP晶体的晶格常数为 $a=1.28\text{nm}$ ， $b=0.64\text{nm}$ ， $c=1.058\text{nm}$ 。图 3-1 是KTP晶胞在 $(001)$ 方向的结构图。

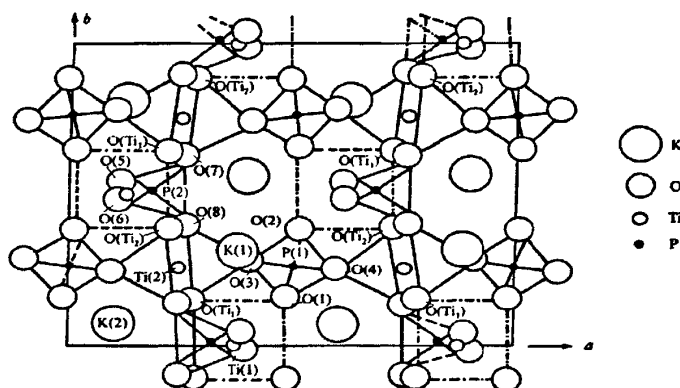


图 3-1 KTP 晶体在 $(001)$ 方向的结构图

可以看出，晶体的基本框架是许多 $PO_4$ 四面体和 $TiO_6$ 八面体在三维空间的交替连接，形成了一 $(PO_4) - (TiO_6) - (PO_4) - (TiO_6) -$ 的阵列。在 $TiO_6$ 八面体的六个 $Ti-O$ 键中，对角线上的两个 $Ti-O$ 一长一短，键长最大差值可达 $0.042\text{nm}$ ，它们不与任何 $PO_4$ 基团联系，只与邻近的其它两个 $TiO_6$ 八面体各共用一个氧原子，并以这种方式把 $TiO_6$ 八面体联系起来，形成链条。这些 $Ti-O$ 键的长短交替相连的结构特征正是KTP晶体具有大的非线性系数的主要原因，它们也对晶体的铁电性有一定影响。K离子在晶格中被 $TiO_6$ 八面体和 $PO_4$ 四面体束缚较弱，可以通过空穴机制跃迁，它是导致KTP晶体电导率高的主要原因。

与KTP同族的化合物可以通用分子式 $MTiOXO_4$ 表示<sup>[20]</sup>，其中M可以是钾(K)、铷(Rb)或铯(Cs)、铌(Tl)或 $NH_4$ ，X可以是磷(P)或砷(As)，目前已经有同族成员有KTP、RTP、RTA、KTA和CTA，所有这些晶体都是正交晶系并同属于非中心 $mm2$ 点群，只是在晶格参数上有很小的差别，它们的非线性光学特性基本上都是由 $TiO_6$ 八面体链决定，目前它们都被广泛应用于激光频率变换技术中。

### 3.3 KTP 晶体的主要性质

#### 3.3.1 KTP 晶体的铁电性质

##### (1) 铁电畴与电滞回线

自然界中一些晶体的介电性质在许多方面与铁磁物质的磁性行为相类似,所以这一类晶体称为铁电晶体(其实晶体中并不含有铁)。铁电晶体所具有的一个重要特性就是它不但具有不依赖于外加电场而存在的自发极化,而且其自发极化还可以在外电场的作用下发生转向。这样的电极化强度  $P$  与外电场  $E$  之间的关系构成了和铁磁体中的磁滞回线类似的电滞回线,如图 3-2 所示。

通常情况下,铁电体并不是在一个方向上产生均一自发极化,而是分为很多区域,在每一个区域内,自发极化的方向是一致的。具有相同的自发极化方向的区域称为铁电畴。隔开具有不同自发极化方向矢量的壁称为铁电畴壁。畴壁的结构非常不规则,而且很薄。由相邻畴极化矢量之间的夹角来区分畴壁,在KTP晶体中我们讨论  $180^\circ$  畴壁的情况,并定义相反畴面为  $C'$  和  $C$  畴面。

若沿平行于铁电体正畴(假定正畴的取向向右)的方向施加电场,在电场不足以使电畴发生转向时,晶体的极化

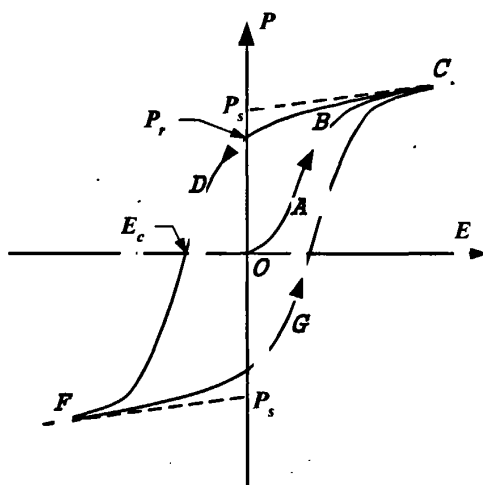


图 3-2 电滞回线

行为如同正常电介质一样,  $P$  与  $E$  的关系是线性的,即晶体的极化强度将随着外加电场的增加而增强,如图 4-2 中的曲线  $OA$  所示。若电场继续增大到使负畴反向,则极化强度将迅速增大(如图中的  $AB$  段),直至晶体内所有的电畴都沿电场方向排列。这时,晶体的极化强度达到饱和,晶体将实现单畴化,如图中  $B$  点附近。外电场再继续增大时,  $P$  与  $E$  又恢复了线性关系,如  $BC$  段所示。 $BC$  段反向延长在纵轴  $P$  上所得的截距就称为晶体的自发极化强度(或称饱和极化强度),用  $P_s$  表示。 $P_s$  的大小就是晶体中每一个电畴原来已经存在的自发极化强度,所以自发极化指的是单个电畴中的极化而不是晶体中的总极化。如果电场由图中  $C$  处开始逐渐降低,则晶体的极化强度也随之减小,但当外加电场降为零时,晶体中仍然存在剩余极化强度  $P_r$ 。剩余极化强度是对整个晶体而言的,为了要去掉剩余极化强度,必须给晶体加反向电场才能实现。使晶体的极化强度重新为零的外加电

场强度就称为晶体的矫顽电场强度 $E_c$ 。若反向电压继续增大，极化强度将反向，向 $F$ 点移动。若电场再反向，则 $P-E$ 曲线将沿曲线 $FGC$ 移动，完成一个周期。这样形成的 $P$ 与 $E$ 之间的关系曲线 $CDFGC$ 称为电滞回线。

由于KTP晶体高电导率的影响，其电滞回线一直没有得到很好的测量。直到1998年，以色列的G. Rosenman等人<sup>[21]</sup>在低温170K条件下将晶体的电导率降低了五个数量级至 $10^{-12}\text{S/cm}$ ，才获得了它的电滞回线，求得该熔盐法生长的KTP的自发极化值为 $23.7\mu\text{C/cm}^2$ ，如图3-3所示。

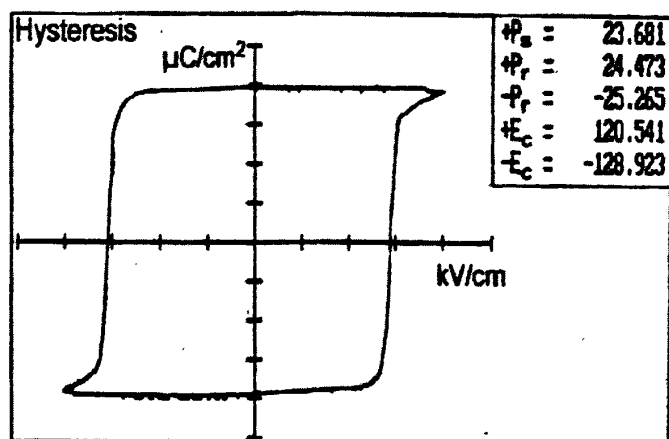


图 3-3 低温 170K 时 KTP 晶体的电滞回线

## (2) 居里温度

临界特性是铁电晶体的另一个重要特征。在铁电晶体中普遍存在一个临界温度 $T_c$ ，通常铁电态晶体在 $T_c$ 以下时，畴结构是稳定的，当晶体被加热到 $T_c$ ，它的铁电性就会消失，变成顺电态。 $T_c$ 称为铁电晶体的居里温度或居里点。

KTP晶体的居里温度 $T_c=936^\circ\text{C}$ 。

## 3.3.2 KTP 晶体的光学性质

### (1) KTP 晶体的 Sellmeier 方程

由于材料的折射率与波长有关，在设计不同波长的QPM器件的光栅周期时，需要知道材料的色散方程。有关KTP材料的Sellmeier方程的表达式，已经有很多报道<sup>[22][23]</sup>，但它们都或多或少地在远红外区间( $>2\mu\text{m}$ )不够准确，该处的折射率曲线几乎是平的。这个问题比较严重，因为它妨碍我们正确计算该区间中

合适的准相位匹配的周期，Fradkin等人<sup>[24]</sup>发表了一个带有附加项的Sellmeier方程，日本的K. Kato<sup>[25]</sup>于2002年又发表了一个新的Sellmeier方程，可以使我们对PPKTP在红外区间的周期的估算具有相当好的准确度。

KTP晶体是双轴晶体，也就是说，三个主轴方向的折射率都不相同， $n_x \neq n_y \neq n_z$ ，在准相位匹配技术中，为了充分利用晶体的最大非线性系数张量元 $d_{33}$ ，通常都采用沿z方向极化，x方向通光的方案，因此相互作用光的电磁场都是沿z方向偏振。本文也是采用此方案，所以，这里我们主要考虑折射率 $n_z$ 的影响。表3-1给出了几位作者发表的Sellmeier方程的相关数据，对于相互作用波长都在 $1\mu\text{m}$ 以下的准相位匹配倍频过程，对于一定的准相位匹配周期，这些数据可以给出基频波长的精度高于 $\pm 0.5\text{nm}$ 。

表3-1 KTP晶体的 Sellmeier 方程及参数

Sellmeier 方程 ( $\lambda$ 单位 $\mu\text{m}$ ):							
$n^2 = A + \frac{B}{1 - C/\lambda^2} + \frac{E}{1 - F/\lambda^2} - D \cdot \lambda^2$							
Crystal	Index	A	B	C	D	E	F
KTP< $1\mu\text{m}$ Fan <sup>[26]</sup>	$n_z$	2.25411	1.06543	0.05486	0.02140	0	0
KTP> $1\mu\text{m}$ Fradkin <sup>[28]</sup>	$n_z$	2.12725	1.18431	5.14852 $\cdot 10^{-2}$	9.68956 $\cdot 10^{-3}$	0.6603	100.0050 7
KTP K. Kato <sup>[29]</sup>	$n_z$	4.59423	0.06206	0.0476	0	110.8067 2	86.12171
RTA Fenimore <sup>[27]</sup>	$n_z$	2.18962	1.30103	0.22809	0.01390	0	0
RTP <sup>[30]</sup>	$n_z$	2.77339	0.63961	0.08151	0.02237	0	0

下面是用于计算KTP晶体的温度调谐特性的温度对折射率的影响关系。我们采用2000年B. Boulanger给出的KTP晶体的折射率与晶体温度、光波波长的关系的Sellmeier方程为<sup>[31]</sup>：

$$n_i^2(\lambda, T) = a_i + A_i(T^2 - 400) + \frac{b_i + B_i(T^2 - 400)}{\lambda^2 - c_i + C_i(T^2 - 400)} - [d_i + D_i(T^2 - 400)]\lambda^2 \quad (3-1)$$

式中T为晶体的温度，单位为开(K)， $\lambda$ 为光波波长，单位为微米( $\mu\text{m}$ )，上述关系对于波长在 $0.4-4.0\mu\text{m}$ ，温度在 $20-200^\circ\text{C}$ 范围内均成立。(3-1)式中的参数如表3-2所示。

表3-2. 与温度有关的KTP晶体Sellmeier方程(3-1)的系数

Coefficient	Axis		
	X	y	z
$a_i$	3.0065	3.0333	3.3134
$b_i$	0.03901	0.04154	0.05694
$c_i$	0.04251	0.04547	0.05657
$d_i$	0.01327	0.01408	0.01682
$A_i(\times 10^{-7})$	-5.3580	-2.7261	-1.1327
$B_i(\times 10^{-7})$	2.8330	1.7896	1.6730
$C_i(\times 10^{-7})$	7.5693	5.3168	-0.1601
$D_i(\times 10^{-7})$	-3.9820	-3.4988	0.52833

\* 下标i代表晶体的 x, y 和 z 轴.

(2) KTP晶体的其他光学性质

因为 KTP 晶体属于点群 mm2, 所以非线性极化系数张量和电光系数张量只有 5 个非零张量元. KTP 材料的非线性极化系数张量和电光系数矩阵为:

$$[d] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad [r] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{23} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

当  $\lambda=1064\text{nm}$ 与 $\lambda=532\text{nm}$ 时对应的非线性极化系数张量具有以下形式:

表 3-3 KTP 晶体的非线性极化系数

对应 $\lambda$	$d_{31}$	$d_{32}$	$d_{33}$	$d_{24}$	$d_{15}$
@1064nm[pm/V] <sup>[32]</sup>	2.4	4.4	16.9	7.6	6.1
@532nm [pm/V] <sup>[33]</sup>	1.4	2.65	10.7	2.65	1.4

当  $\lambda=633\text{nm}$  时, Bierlein 等人<sup>[34]</sup>测出的KTP晶体的电光系数和热膨胀系数如表 3-4 所示

表 3-4 KTP 晶体的电光系数和热膨胀系数

Electro-optic coefficient		Thermal expansion Coefficient( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) <sup>16</sup>
$\gamma_{ij}(\text{pm/v})$	Value	
$\gamma_{13}$	9.5	$\alpha_1 = 11 \cdot 10^{-6}$
$\gamma_{23}$	15.7	
$\gamma_{42}$	9.3	$\alpha_2 = 9 \cdot 10^{-6}$
$\gamma_{33}$	36.3	
$\gamma_{51}$	7.3	$\alpha_3 = 0.6 \cdot 10^{-6}$

KTP晶体的光学特性曲线如图 3-4 所示,它是Hamsson等人<sup>[36]</sup>用z方向自发极化的单畴晶体沿x轴通光得到的KTP和它的同族的光学特性曲线。不同的极化方向表现出来的传输特性是相似的,但不同通光方向的有所不同。

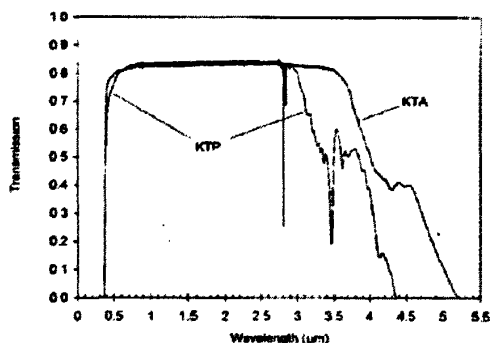


图 3-4 KTP 晶体的光学特性曲线

可见, KTP晶体的通光范围为  $0.365 \sim 4.3 \mu\text{m}$ , 在  $2.8 \mu\text{m}$ 附近有很强的吸收, 这与OH-有关, 这表明在生长过程中,  $\text{H}_2\text{O}$ 分子已经被结合到晶格内。在红外区间的下降是由于分子吸收带 ( $\text{PO}_4$ 和 $\text{TiO}_6$ ) 造成的, 在  $2 \mu\text{m}$ 以下的吸收都小于  $1\%/\text{cm}$ 。

### 3.3.3 KTP 晶体的离子导电性

象许多其它离子共价晶体一样, KTP材料是典型的离子导电的介电体。它的  $\text{K}^+$ 离子在晶格中束缚力较小, 可以通过空穴跃迁机制在通道状结构中移动, 这些通道造成晶体的介电特性具有强烈的各向异性: 沿极轴 (z轴) 方向的电导率



比在垂直极轴 ( $x$ - $y$ 平面) 方向的电导率高几个数量级。KTP晶体的电导率 $\sigma$ , 依不同的生长方法而异, 在室温下熔盐法生长的KTP晶体的电导率约为  $10^{-6}\text{S/cm}$ 。熔盐法生长的KTP晶体之所以具有高电导率, 首先归因于非化学计量的KTP结构中存在大量 $\text{K}^+$ -空穴, 它们在外加电场后大量跃迁导致电导率升高。因而在极化反转的实际应用中, 我们要对KTP晶体作相应的预处理。

与晶体的其它材料特性不同的是, 不同的KTP同族体的导电性也有着明显的差异。由于较大的 $\text{Rb}^+$ 离子在晶格中的活动性比较小的 $\text{K}^+$ 离子低得多, 造成RTP和RTA中的电导率比KTP和KTA的低 3~4 个数量级。并且, 导电性对晶体生长方式和杂质水平也非常敏感, 水热法生长的KTP晶体空穴含量很低, 可能是由于其生长温度较低缘故, 它的电导率比熔盐法生长KTP的电导率低几个数量级。不同的杂质浓度和生长方法也会使电导率有很大的变化。

本文研究工作使用的是北京中材人工晶体研究院提供的熔盐生长的KTP晶体, 电导率较高, 因此在电场极化前我们对其进行Rb交换处理。

## 第四章 周期极化 KTP 晶体的制备

目前，研究制备周期极化 KTP 晶体主要采用高压电场极化反转技术。它的技术方案比较成熟，但制备工艺上要求极高，因为对于 PPKTP 的制备是在几个毫米厚的晶体中获得几个微米宽的畴结构，可想而知在这个过程中，每一个细节都要十分谨慎。从 KTP 晶体的生长、切片、抛光等一系列样品准备工作开始，每一步工序都与最后得到的 PPKTP 质量密切相关。PPKTP 的制备主要过程是，首先对样品预处理，接着进行光刻，在晶体的正负畴面分别制作周期性和平面薄膜电极，然后，接入高压电路进行极化反转，最后，洗去电极材料，抛光端面并进行质量评价。图 4-1 是 PPKTP 晶体研制的基本流程图。

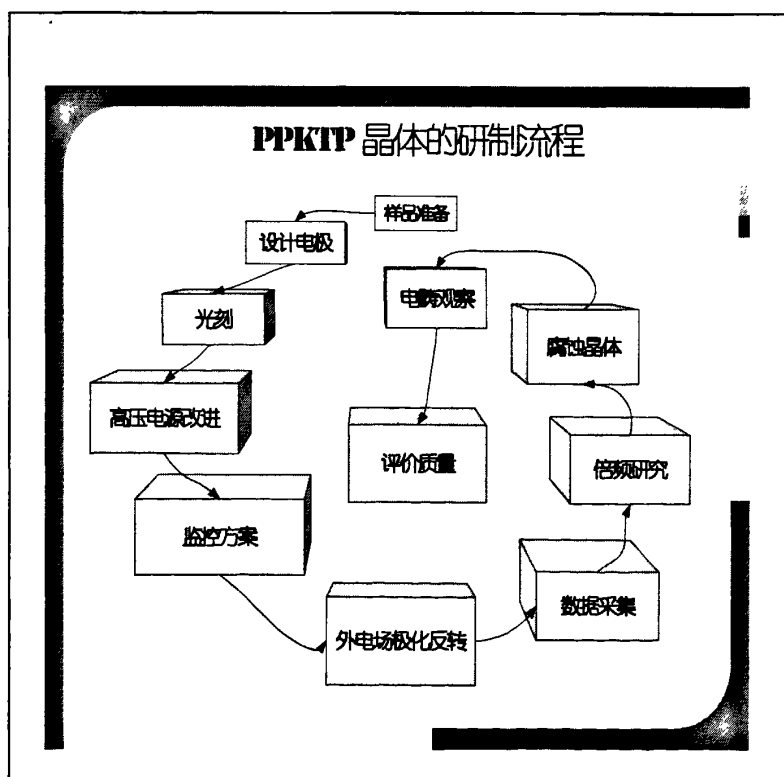


图 4-1 PPKTP 晶体的制备流程图

## 4.1 KTP 晶体的预处理

由于KTP晶体的电导率比较高,必须先对KTP晶片进行离子交换,因为 $Rb^+$ 比 $K^+$ 的活动性低得多,将KTP晶片放入纯净的 $RbNO_3$ 中,在 $355^\circ C$ 熔融条件下交换2—5小时,在晶体的上下两个表面形成几个微米厚的一层 $Rb_x K_{1-x}TiOPO_4$  ( $Rb:KTP$ ), $x$ 从表面100%逐渐变为内部为0,由于Rb离子的半径大于K离子的半径,在高压电场的作用下,他们沿z方向的晶格通道跃迁的趋势较小,因此,在交换层中就会表现出较高的阻抗。这种方法可以将晶体表面的电导率降低2~3个数量级,也就意味着交换层的阻抗比内部阻抗高2~3个数量级。实验研究证明,铷交换后的KTP比没有交换的更容易开始反转,并使得KTP晶体更容易获得细小周期的反转光栅。KTP晶体在y-z面更容易形成畴壁,因此一般使用通光方向为X方向。离子交换的缺点是容易造成基片损坏,由于交换层折射率改变,会影响波导制作。

## 4.2 周期极化电极结构的设计和改进

### 4.2.1 金属电极与液体电极

在我们的实验中,通常采用两种电极形式,一是金属电极,另一种是液体电极形式。

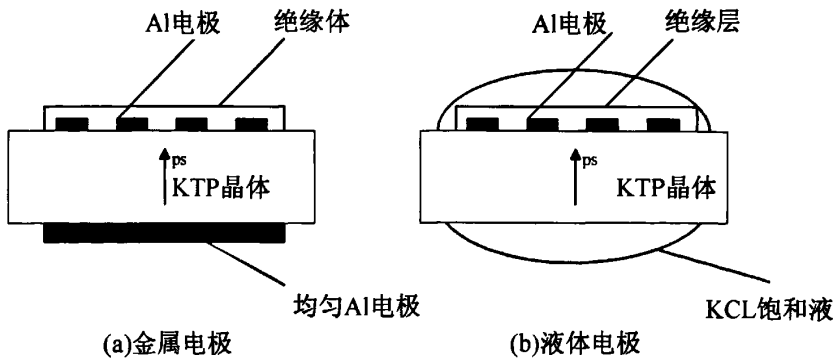


图 4-2 导电胶极化方案与液体电极方案结构示意图

图 4-2 (a) 所示为金属电极极化法示意图,首先,在正负畴面预留的一小块裸露的金属电极上用导电胶引出金属导线,并通过红外线灯烘烤使导电胶固化,外加电场是通过两根导线对晶体加压。该方法结构简单,但由于高压电极间相互影响,边缘扩展比中心严重,横截面上畴分布不均匀。同时,电荷分布的不

均匀性很容易造成尖端效应，因而我们设计了两端带圆角结构的电极。

图 4-2 (b) 所示为液体电极极化示意图<sup>[9][10]</sup>，晶体的电极结构如图所示，采用的是周期金属电极线条上覆盖绝缘胶的方法。绝缘胶的边缘露出金属电极线条，以便于液体电极相连。在实验时，将整个光刻好的晶体样品侵入KCl饱和溶液中，四周要保证良好的密封，以防止液体电极的漏电。该方法的优点是样品上电场分布一致，整个通光面畴扩展比较均匀。其缺点是结构复杂，若密封效果不好，会导致漏电。我们所用的KTP样品的光栅尺寸为框形 3mm\*8mm和扇形 12.4mm\*5.4mm，故可以采用液体电极的极化方法。

#### 4.2.2 光栅电极面的选择

在以往的实验中，我们一般选择在晶体的正畴面（C<sup>+</sup>面）制备光栅电极。随着人们对KTP晶体的进一步研究，瑞典的研究人员<sup>[11]</sup>发现如果将金属膜分别均匀镀在KTP晶体的C<sup>+</sup>面和C<sup>-</sup>面，并予以比较，结果如图 4-3 所示，我们可以发现当金属膜镀在C<sup>+</sup>面晶体的成核密度较镀在C<sup>-</sup>面高很多，并且当金属膜镀在C<sup>+</sup>面时，在C<sup>-</sup>面几乎没有形成畴核，也就是说畴核都在一个面上，它们的生长方向也都在一个方向，这对改善极化反转的质量更为有利<sup>[12]</sup>

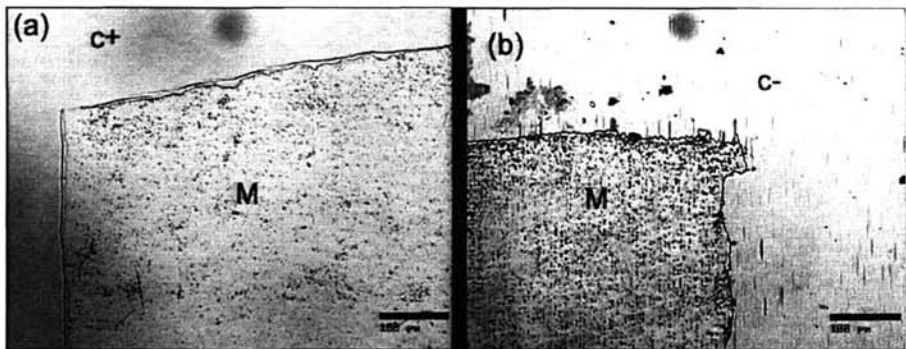


图 4-3 c<sup>+</sup>面与 c<sup>-</sup>面生成畴核的比较

因而我们改变以往C<sup>+</sup>面光刻光栅电极的设计方案，尝试在晶体的C<sup>-</sup>面制作周期性光栅电极，另一面不做电极处理，采用液体电极方案，即通过饱和氯化钾电解液将正负畴面分别与高压电源的正负极连接。在实验中，我们选择同批次的样品中的一部分样品，采用这种光栅光刻方式，获得了比较好的结果，有关实验结果我们会在第五、六章具体说明。

#### 4.3 极化反转对电源的要求

在外加电场方法制备 PPKTP 晶体的过程中，我们采用的周期极化电压波形为方波，电压值在矫顽场以上能量高的电场称为高电压场（HV），电压值略高于矫顽场或矫顽场以下的电压场称为低电压场（LV）。外加电场最优脉冲长度设计为 6~10ms，脉冲幅度为 1000v~5000v 可调，同时对方波的上升沿有十分苛刻的要求，一般要控制在 100  $\mu$ s 以内。周期极化电压如此设计主要从周期极化 KTP 的电导率、矫顽场电压和极化时间的影响几个方面来考虑的。

### (1) 电导率

当对 KTP 晶体施加高压电场时，电导率表现出很强的时间相关性，它随着时间的增加而升高。离子迁移似乎会在晶体中造成热效应，时间比例随所加直流电压而变化。这些都提示我们使用短脉冲以稳定极化条件。当所加的电场接近矫顽场时，大多数 KTP 样品都会在几个毫秒量级的时间范围内表现出暂时稳定的电导率。因而在脉宽的设计上，以 6~10ms 为首先。图 4-4 是对一片 KTP 晶体施加 200ms 长的脉冲电压测得的电压与电流关系曲线。

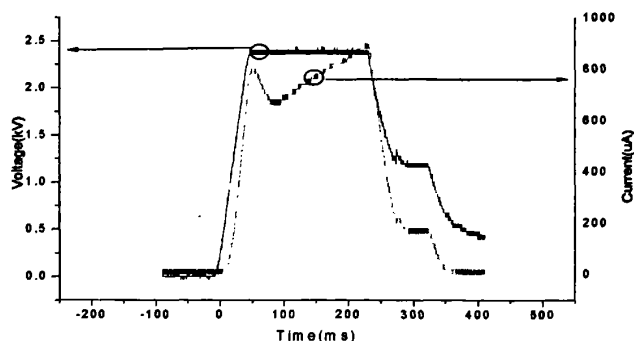


图 4-4 电流在外加电压 100ms 时出现上升，反映了电导率的变化

### (2) 矫顽场电压

离子导电性较高是利用高压电场周期极化KTP晶体制备工艺中一开始就遇到的关键问题。当对晶体施加高压电场时，高电导率会在晶体中造成很大的电流，由于产生的传导电流很强，并与与极化电流混在一起，所以严格地把极化电流和传导电流区分开是很困难的。尽管如此，当外加大于矫顽场的三角波电压时，通过观察外电流变化是否剧烈，也可以判定晶体矫顽场电压。假设KTP里的电荷传输的载子为一价离子，传导电流服从Mott-Gurney二次定律。那么整个测量电流密度表示为<sup>[3][4]</sup>：

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3} + 2P_s \frac{1}{A} \frac{\partial A_1}{\partial t} \quad (4-1)$$

其中  $\epsilon$  为物质的介电系数,  $\epsilon_0$  为真空中的介电系数,  $\mu$  离子迁移率,  $L$  为晶体的厚度,  $A_1$  为已极化反转面积,  $A$  为整个电极面积。

从 (4-1) 方程中的第一项可以看出传导电流随着电压的变化为平方关系, 而第二项表征了极化电流会在矫顽场电压处急剧上升, 并在极化结束之后自动消失。在电压变化速度较慢的时候, 充电电流可以忽略, 认为电流是由传导电流和极化电流组成。高电导率 KTP(HC-KTP) 和低电导率 KTP(LC-KTP) 呈现不同的电流波形, 如图 4-5 所示, HK 和 LK 中都很清晰地看出电流的剧速变化。

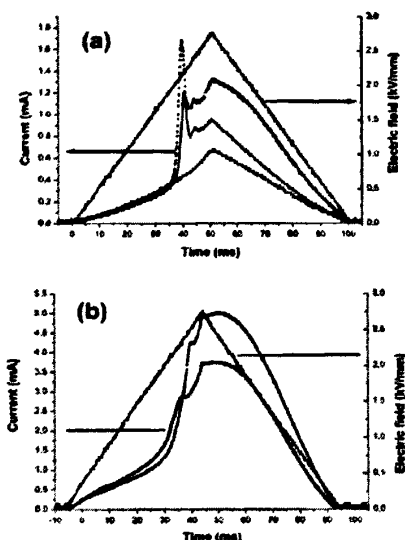


图 4-5 外加峰值高于矫顽场的三角波时电压—电流曲线: (a) 低电导率 KTP, (b) 高电导率 KTP

另外由一系列实验数据表明, 矫顽场电压与极化次数也有关系, 即极化次数越多, 矫顽场电压越低。极化反转方向, 比如从原始状态 (单畴化时的状态) 到反转状态 (正方向极化反转) 或其反过程 (反方向极化反转), 也会影响矫顽场的大小。一般而言, 正方向矫顽场电压  $E_{cr}$  比反方向矫顽场电压  $E_{cr}$  低。

### (3) 极化时间

极化时间可以描述畴反转速度, 因而也是我们设计周期极化反转实验的高压脉冲波形和时间的重要依据。我们通常采用 Merz 方法研究极化反转时间, 就是通过测量极化电流的持续时间来判断极化反转时间。通常定义极化反转时间是定

义极化电流下降至其峰值 5% 的位置的时间,但由于 KTP 晶体中的传导电流过大,极化电流混在传导电流中不容易区分,所以我们选择测量整个极化电流时间的半宽度作为极化时间。

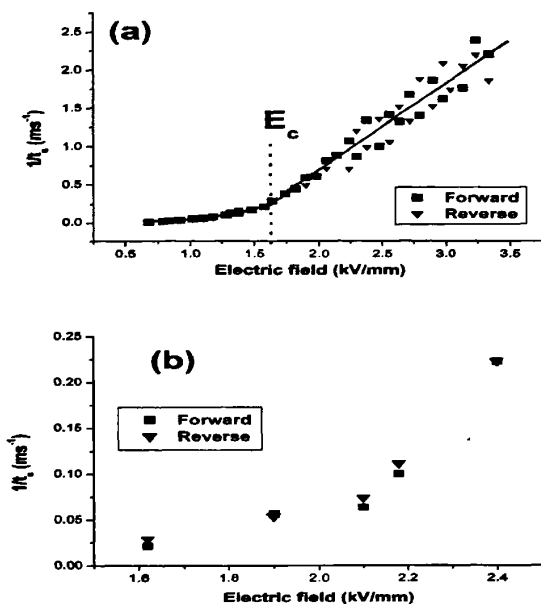


图 4-6 (a) (b) 分别是 LC-KTP 和 HC-KTP 对应的  $1/t_p$  和  $E$  的关系曲线

图 4-6 分别是<sup>[5]</sup> LC-KTP 和 HC-KTP 样品的正极化和反极化的极化时间的倒数 ( $1/t_p$ ) 与外加电场 ( $E$ ) 的关系, 在低电压场区域 (LV) 它们的关系是,  $1/t_p \propto \exp(\alpha E)$ , 在高电压场区域 (HV), 它们呈线性关系变化  $1/t_p \propto \beta E$ 。在极化时间内, 提供给晶体足够的电压是十分必要的, 而上升沿过长不利于畴在短时间内的充分反转贯穿, 因而, 较为苛刻的上升沿  $100 \mu\text{s}$  以内的要求是十分必要的。在我们的实验中, 电源的改进后, 上升沿可以达到  $50 \mu\text{s}$  以内。图 4-7 中, 我们对  $8 \times 3 \times 1 \text{mm}$  的 PPKTP 晶体施加一个上升沿很短的  $3 \text{kV}$  电压脉冲, 极化电流出现在脉冲前端, 极化时间约为  $3 \text{ms}$ 。

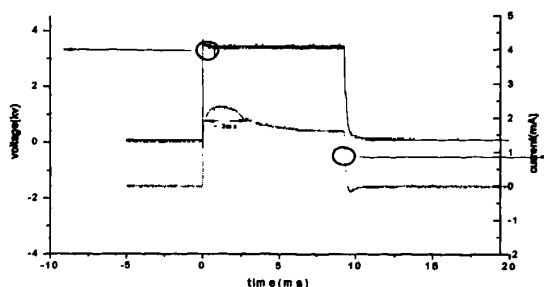


图 4-7 在脉冲上升沿很短的电压作用下，极化电流出现  
在脉冲前端，极化时间约为 3ms

#### 4.4 周期极化电源的优化设计 [6][7][8]

传统高压电源的波形发生装置通常采用机械控制方式，往往在波形参数设定、精度等方面很难满足周期极化晶体研究的要求。本节主要针对 PPKTP 晶体的外加电场极化、实时监控以及矫顽场等对电源的要求，设计了一种新型的可输出任意波形、且操作直观简捷的高精度极化电源，主要介绍电源的设计原理和整体结构。

##### 4.4.1 新型电源的设计原理

用于晶体极化反转的新型电源主要分为 PC 机用户界面、波形发生器 and 高压放大器三个部分：1) 用户界面：PC 机上提供人机交互的操作界面，操作者可以灵活地设定波形的脉冲数目、宽度、幅度等相关参数，以生成波形数据；2) 波形发生器即低电压任意波形发生装置：用户界面所设定的波形经量化处理后由串口传入波形发生器，由单片机完成对波形的接收、存储和输出的工作，并由 LED 跟踪显示；3) 高压放大器：波形经电压放大器后得到实验所需的极化电压，电压最高值可达 3.3kv。整体结构及操作过程如图 4-8 所示。

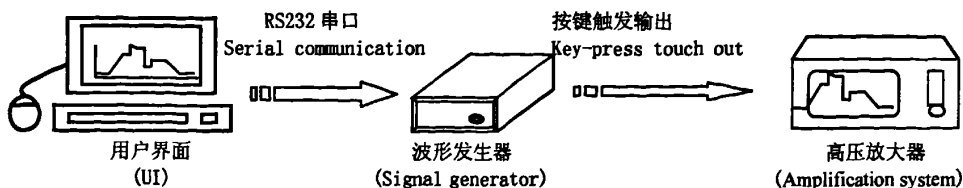


图 4-8 整体结构及操作过程



### 4.4.2 操作界面的设计

PC 机上层软件用 VB 编写可视化人机交互界面的软件, 允许用户选用逐点编辑或鼠标绘制的波形设计方法, 直观快捷地设置输出信号的幅度、频率, 通过 RS232 口将数据送给信号发生器, 也可对波形进行显示、修改及 EXCEL 表格存储。由软件实现对输入波形的量化处理, 得到波形数据及时间轴数据, 并经计算机转换成下层软件 (单片机程序) 所需要的数据格式, 一并由串口传输到波形发生器内。PC 机用户界面设计如图 4-9 所示。操作选项可以设计波形绘制方式, 如图有手工绘制和关键点输入绘制, 并将所画波形数据直接导入 excel 表, 绘制波形的参数可以在界面下方显示出读数, 波形绘制好按波形采样及其数据串口传送, 便可以实现通信。

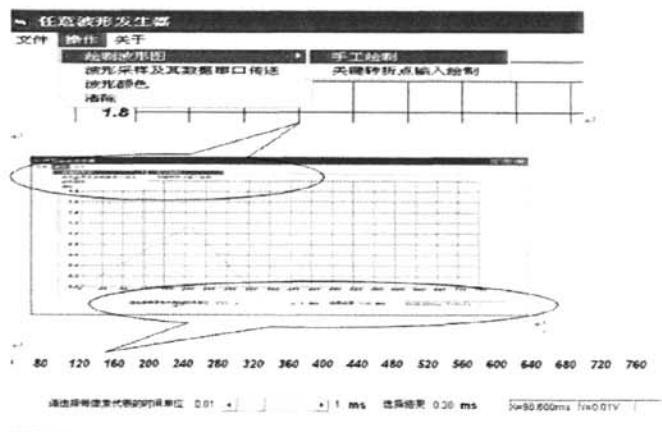


图 4-9 PC 机用户界面

### 4.4.3 波形发生器的设计

#### (1) 硬件设计

波形发生装置是整套电源的核心部分, 它采用 C8051F330 作为微控制器完成对上层 PC 机设计的波形的采样点接收、数据处理、数据存储及 D/A 转换, 并设有 LED 显示。由于 C8051F310 的工作电压是 3V, 本身带有串行通讯口, 但是其电平为 TTL 电平, 需要转换为 RS232 标准电平后才能和 PC 机通讯, 所以串口通讯接口采用 SP3223 芯片, 以满足数据传输要求。

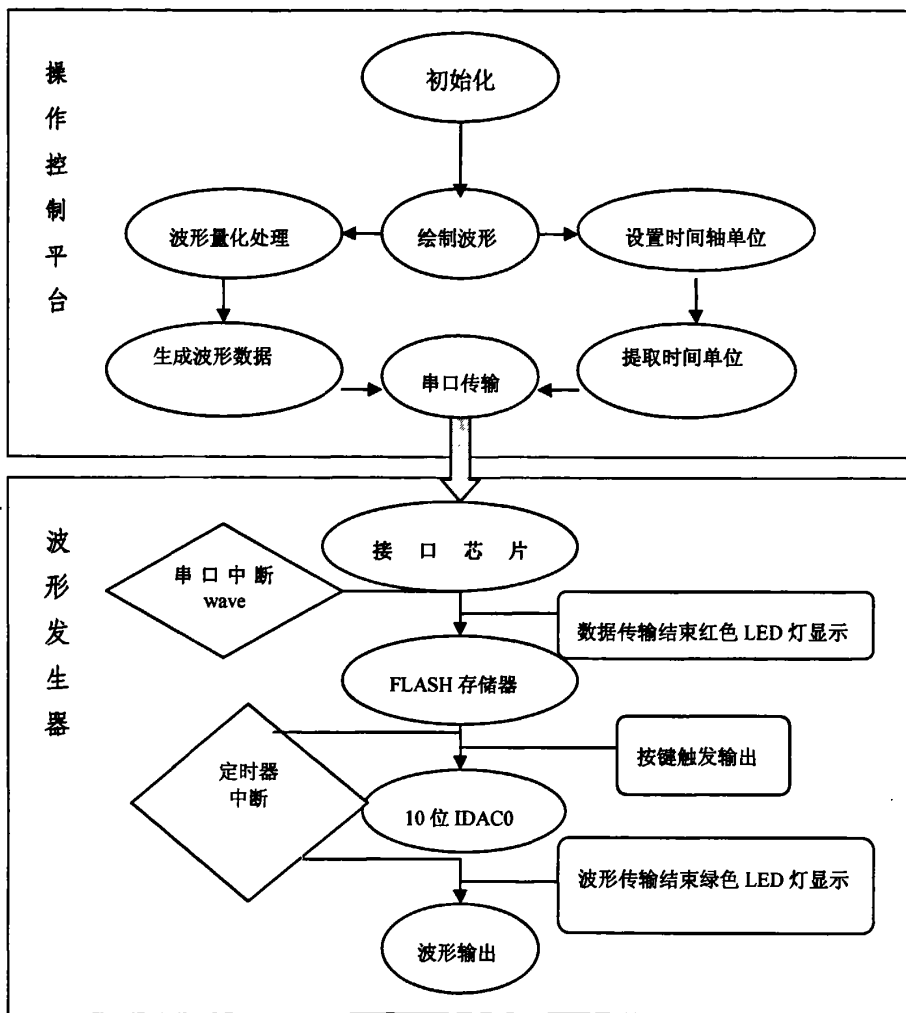


图 4-10 波形发生器设计流程

## (2) 软件设计

首先,将PC机所传输的波形数据及时间轴数据存入C8051F330内部的FLASH存储器的固定地址上,这一过程通过串口中断程序完成。然后,当操作者外部按键后,单片机进入波形输出程序,开始对数据D/A转换并输出相应电流信号。我们应用的10位数/模转换器(IDA0)是C8051F330微处理器内部自带,它的10位数据字与输出电流如表1所示的对应关系。

表 4-1 IDAO 10 位数据字与输出电流的对应关系

输入数据字 (D9—D0)	0x0000	0x0001	0x3FFF
对应输出电流值	0 mA	$1/1024 * 2\text{mA}$	$1023/1024 * 2\text{mA}$

基于上表所示的对应关系, 得以实现波形数据以二进制数据字形式逐点通过 IDAO 溢出, 并由定时器控制输出时间间隔, 从而实现波形的准确输出。图 4-10 是波形发生器整体设计思想的示意图, 上下两个框图分别为 PC 机上层软件设计和发生器下层硬件、软件设计的基本流程。

## 第五章 KTP 晶体的周期极化反转

### 5.1 KTP 晶体电场极化反转机理

以目前各国多位研究人员对 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、KTP、RTA等铁电体所进行的研究状况来看，这些铁电体的极化反转行为基本都具有与铌酸锂晶体相似的特征，因此，我们对KTP晶体的研究也可以借鉴 $\text{LiNbO}_3$ 晶体的理论模型<sup>[1]</sup>。

#### 5.1.1 极化反转理论模型

当外加高压电场超过铁电晶体的矫顽场电压时，首先在电极的边缘处发生畴反转，形成针状的畴核，接着畴核的尖端沿着-z轴的方向迅速向晶体的反面延伸，最后多个畴核间相互作用在x-y平面内彼此融合，形成薄片状的自发极化方向周期性相反的多畴结构，即整个晶体畴极化反转的过程可分为六个阶段：(a) 在电极的边缘成核，这是形成新畴的开端；(b) 核的尖端沿晶轴向另一面传播，在此过程中，核的直径也略为增大；(c) 尖端传播至晶体另一面终止，这一过程在极短的时间（小于 $1\mu\text{s}$ ）内完成；(d) 相邻电畴快速接合，相邻两个电畴的畴壁接触，形成一个较大的电畴。同时电畴有横向的增大；(e) 畴壁横向扩张；(f) 电畴结构的稳定。其过程如下（图5-1）所示。

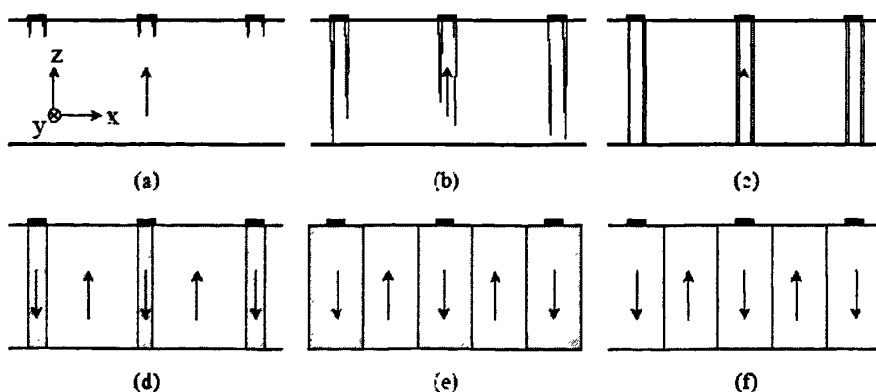


图 5-1 晶体畴极化反转的基本过程

在这几个过程进行中，并不是说每个阶段都是独立进行的，它们在时间上没有严格的界定，不同阶段在某个时间也可能同时进行。同时，人们也发现了它们之间还存在这一定的竞争关系，也就是说，在某个阶段进行激烈的情况下，其它阶段可能被抑制，这种抑制也表现在晶体的不同位置上。

### 5.1.2 极化反转过程电畴结构

图 5-2 是用原子力显微镜 (AFM) 观察的一 PPKTP 晶体的 b 面影像图<sup>[2]</sup>，该样品是外加电场极化反转 (施加一个 2.1KV 和两个 1.75KV 电压) 后得到的 PPKTP，周期为  $26.3\ \mu\text{m}$ ，厚为 1mm，四个图分别是不同位置观察到的畴结构，(a)、(b) 和 (c) 在靠近有光栅电极的一端，图中黑色部分是金属电极，灰色部分为光刻胶。(d) 是在 (a) 区域的下沿部分。

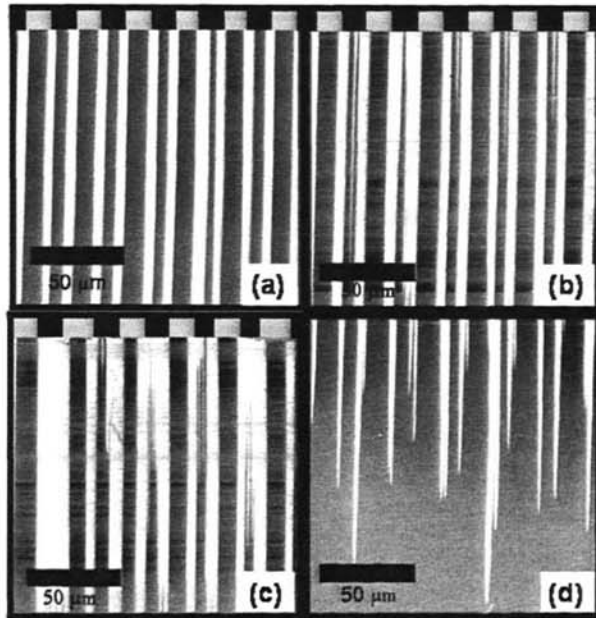


图 5-2 PPKTP 晶体 b-face 在不同位置的畴结构

分别观察图 (a) ~ (d)，我们可以看到：

- 图 (a) 表明晶体极化反转过程畴的生长开始于电极的边缘，并沿极化方向迅速生长。
- 图 (b) 是同一晶体得另一个位置，电极两个边缘之间出现独立的楔形畴的生长，但较之电极边缘要慢得多。

图 (c) 是同一晶体的第三个位置, 图中可以看出, 部分畴出现合并趋势或已经合并, 而这种在电极下方过早的合并, 导致畴无法继续贯穿至另一面。

图 (d) 是 (a) 所示区域的下沿部分, 距离电极以下 290 $\mu\text{m}$  处, 表示 (a) 区域在施加电压后的终止状态。

正如我们 5.1.1 所分析的一样, PPKTP 极化反转电畴结构的形成基本符合上述规律, 在同一晶体中又存在竞争和互异, 产生这种不同的部分原因可能是由于晶体本身电导率的不均匀性造成的, 这也就是为什么我们要选择晶体电导率变化曲线中较平缓部分的小区域切片的原因。

## 5.2 外加电场对电畴结构的作用

### 5.2.1 畴壁生长速度的讨论

与畴的纵向延伸相比畴横向扩展的过程相对是比较缓慢的, 我们可以把畴沿极轴方向的延伸和沿横向的扩展作为两个独立的过程考虑, 它们既取决于外加电场注入晶体的电荷量也与晶体内部的静电场有关。我们可以利用 Miller<sup>[1]</sup> 和 Sabage 方法可以估计畴壁生长速度与场强之间的函数关系, 即畴的纵向速率  $v$  随电场  $E$  指数升高, 符合经验公式:

$$v = (5500 \text{ cm/s}) \exp\left(\frac{-1.8 \text{ kV/cm}}{E}\right) \quad (5-1)$$

横向扩张速率  $u$  与电场的关系依电场的强弱而不同,  $u$  与  $E$  有指数关系

$$u = u_{\infty} \exp(-\delta/E) \quad (5-2)$$

其中  $\delta$  为激活场,  $\delta$  随  $E$  升高而增大, 随温度升高而减小。  $u_{\infty}$  为  $E$  无穷大时的畴壁反转速率三个方向畴壁扩展速度都随着电场的增加而增加。估算可知, 畴沿着极化方向 ( $c$  轴方向) 的生长速度至少比  $a-b$  平面快两个数量级。而畴沿  $b$  轴的生长速度约为沿  $a$  轴的 30 倍, 这一分析在如下实验中得到验证<sup>[3]</sup>:

以一片光刻好周期电极的 KTP 为例, 其极化反转由外加电场法实现, 首先对其施加一个 1.5ms, 2.6KV 的外电场, 观察 ( $a-b$  平面), 用 A1, A2 标记两处畴的结构, 如图 5-3 所示。重新镀上电极后, 再次对其施加一个同样电压后, 在标记 A1, A2 处观察到畴的扩展, 新的畴结构记为 B1, B2。显而易见, 畴沿  $b$  轴的扩展速度要比  $a$  向的大得多, 这种扩展速度的差异可以由 KTP 晶格的各向异性来解释, 沿平行于 (100) 方向的畴更容易扩展。

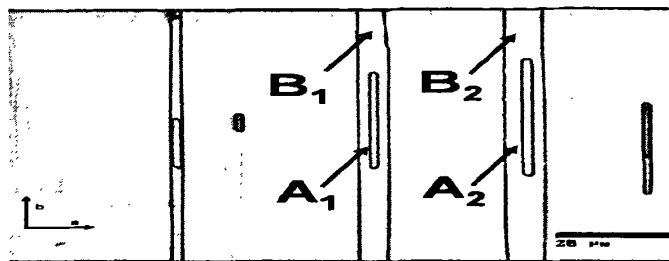


图 5-3 沿 a, b 轴电畴生长速度比较

### 5.2.2 KTP 晶体中的电畴横向扩展

#### (1) 电导率对电畴的影响

电畴横向扩张机制很令人感兴趣，与直观现象的不同，扩张并不是整个畴壁平行于本身作整体的移动，而是在紧贴畴壁的区域成核和核的长大所造成的。横向扩张的模型如图 5-4 所示。

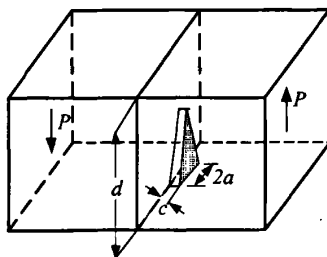


图 5-4 电场与左边极化平行时，紧贴畴壁出现三角形阶梯式反向畴核

注意到紧贴畴壁成核的概率要大于在周围都是反向极化的环境中成核的概率，因为前者畴壁面积比较小，总畴壁能较低。在图 5-4 所示的模型中，设施加的电场与左边的极化平行，则在紧贴畴壁的右侧出现 1 个三角阶梯形畴核，根据 Landauer 的模型<sup>[1]</sup>，形成这样 1 个核引起的能量增加为

$$\Delta W = -2EP_s V + \sigma_w A + U_d \quad (5-3)$$

式中  $V$  和  $A$  分别为核的体积和表面积， $\sigma_w$  为畴壁能密度，第一项为静电能，第二项为畴壁能，第三项为退极化能，退极化能的表达式为：

$$U_d = \frac{8P_s^2 c^2 a^2}{\epsilon_a l} \ln\left(\frac{2a}{eb}\right) \quad (5-4)$$

式中  $l$ ， $c$  和  $2a$  分别是畴核的高度、厚度和最大宽度， $b$  是晶格常量，先考虑最薄

的畴核，故  $c = b$ ， $e$  是电子电荷， $\epsilon_a$  是  $a$  方向电容率。

根据 Merz<sup>[2]</sup> 提出的极化反转模型，极化反转的发生由给畴壁提供的补偿电荷  $Q_{\Sigma}$  来决定：

$$Q_{\Sigma} = Q_{\text{ext}} + Q_{\text{in}} \quad (5-5)$$

等式右边第一项  $Q_{\text{ext}}$  是与极化电流有关的屏蔽电荷量：

$$Q_{\text{ext}} = \int_0^{\infty} J_{\text{ext}} dt \quad (5-6)$$

式中  $J_{\text{ext}}$  是外电路中可以测量的极化电流， $\tau_{\text{sw}}$  是时间。(5-5) 式中的第二项是通过铁电晶体的内部导电性发生的内部驰豫屏蔽过程，电荷的变化遵循下列关系：

$$Q_{\text{in}} = Q_{\text{in}0} \exp(-t/\tau) \quad (5-7)$$

$\tau$  是取决于铁电晶体的导电性  $\sigma$  和介电系数  $\epsilon$  的介电驰豫时间。

$$\tau = \epsilon \epsilon_0 / \sigma \quad (5-8)$$

对于  $\text{LiNbO}_3$  来说，极化时间可以在很宽的范围里变化， $\tau_{\text{sw}} = 100 \mu\text{s} \sim 1\text{s}$ ，即使取极化时间  $\tau$  的上限，比值  $\tau_{\text{sw}}/\tau$  依然很小，等于  $10^{-5}$ ，这样  $\text{LiNbO}_3$  在极化反转过程中内部屏蔽电荷  $Q_{\text{in}}$  的影响可以忽略不计，主要研究外加电场对退极化场的作用。而同样的研究对高电导率的 KTP 晶体来说，当极化时间很短  $\tau_{\text{sw}} = 75 \mu\text{s}$  时，因为  $\tau_{\text{sw}}/\tau$  约等于 50，此时内部屏蔽电荷的贡献就非常可观了。

## (2) 畴核横向扩展的两种方式

同时我们也注意到，这两种电荷—— $Q_{\text{ext}}$  与  $Q_{\text{in}}$  导致退极化场的补偿，在金属电极下方和绝缘层下方两区域中会有很大的差别。对应绝缘层下方的区域没有外加屏蔽电荷  $Q_{\text{ext}}$  的作用，这种情况下的退极化能仅由内部屏蔽过程来决定。对于  $\text{LiNbO}_3$  晶体来说，由于它有很大的介电驰豫时间值， $\tau(\text{LiNbO}_3) = 4.43 \times 10^5 \text{s}$ ，因此其内部屏蔽过程不能影响退极化场的补偿，因此绝缘层区域中的极化反转受到抑制。而在高电导率的 KTP 晶体中，介电驰豫时间很短，外加电场提供的  $Q_{\text{ext}}$  又不足以有效抑制晶体内部的屏蔽电流  $Q_{\text{in}}$  对退极化场的屏蔽，使得绝缘层的隔离作用变得非常微弱。因此在 KTP 晶体中，极化反转可能发生在绝缘层的下面，这种畴的扩展方式可能只发生在绝缘层附加区域，达到某一深度后，这种畴的扩展就不存在了。图 5-5 是外加电场对 KTP 晶体注入电荷的分布示意图，有一部分内部屏蔽电流  $Q_{\text{in}}$  注入了电极附近的绝缘层区域。



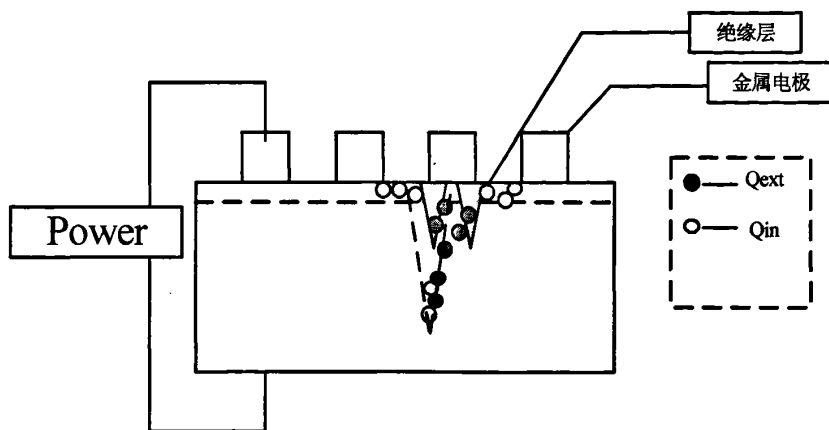


图 5-5 两种电荷在晶体中的分布示意图

畴扩展的第二种方式如Miller<sup>[1]</sup>模型中所描述的一样，反转畴的畴壁前锋从金属电极区域的边界进入到绝缘层区域中。这种现象在电导率低的铁电体LiNbO<sub>3</sub>和LiTaO<sub>3</sub>以及电导率高的铁电体KTP和RTA中都能观察到。极化反转从电极边缘处开始，新畴的成核和生长需要不断从电极中获得电荷补偿，注入到铁电半导体的导带中来。这些电荷不仅通过电极注入到了金属电极区域中，同时还被晶体表面处的很高切向电场分量推进到绝缘层下面的区域中，这些绝缘层下面的电荷载流子补偿了退极化场从而造成了绝缘层区域中铁电畴的反转，最终形成铁电畴占空比的变大。畴的这种扩展方式可以发生在畴纵向延伸的整个深度上，扩展程度取决于注入电荷量和电荷的分布情况。

### 5.2.3 电场能量对电畴扩展的影响

以上我们分析了电畴的横向扩展的两种方式，它们与外加电场的能量和数目有直接的关系，以下我们通过两组实验，进一步分析两种外电场对电畴扩展的影响。

在第四章中，我们曾根据矫顽场把电压值界定成两个范围，通常将电压值在矫顽场以上，能量较高的外电场称为高电压场（HV），电压值在矫顽场附近或矫顽场以下，能量较低的外电场称为低电压场（LV）。对铁电晶体的畴反转贡献最

大的无疑是 HV 电压的作用，在以往的实验中，我们也通常采用施加几个矫顽场以上的高压实现畴核生成与畴的纵向延展。

### (a) HV 电场的作用

在PPKTP的制备过程中，如果外加HV能量过高或者脉冲数目过多，会造成“过极化”现象，所谓过极化也就是占空比超过了我们所设计的最佳值，这种“过极化”现象，在电导率低的铁电体 $\text{LiNbO}_3$ 和 $\text{LiTaO}_3$ 以及电导率高的铁电体KTP和RTA中都能观察到。可以由(5.2.1)小节中的第二种扩展方式解释。

在这种过极化现象的分析中，不妨假设这样一种情况：室温下，外加足够的

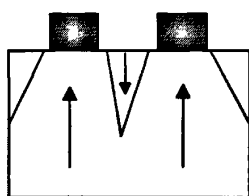


图 5-6 过多的 HV 电场作用下  
光栅电极附近区域畴的结构

HV 场周期极化 KTP 晶体，使晶体在金属电极下方区域的畴完全合并同时产生横向扩展。此时，如果继续外加 HV 场脉冲，KTP 晶体原有的电畴会进一步横向扩展，直至相邻电极的畴完全合在一起。在光刻电极面附近的区域，由于外电场提供的电荷几乎全部注入晶体内部，畴在一定深度的扩展更剧烈，靠近光栅电极面的绝缘层区域极化反转受到了抑制，此时在靠近光栅电极

面畴的扩展相对缓慢，可能有部分区域没有发生极化反转，分析此时电畴结构如图 5-6 所示，（假设金属电极在 C-面）。

以一片周期 $\Lambda=26.3\mu\text{m}$ 的KTP晶体为例，对其外加2个 $2.7\text{kv/mm}$ 的HV电场，用ATM观察其b一面的电畴结构，在靠近光栅电极面的区域获得如图5-7所示的电畴结构，灰色区域为畴反转区域，深色区域是没有发生极化反转的区域，只有靠近光栅电极面区域仍有未极化反转区域，并存在一定的周期性，在一定深度以下，反转的畴结构已经完全合并，与图5-6所描述的情况相似。

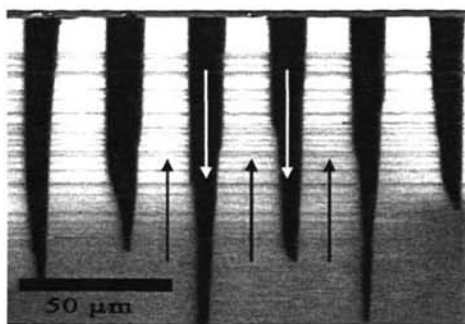


图 5-7  $\Lambda=26.3\mu\text{m}$ , 2 个  $2.7\text{kV/mm}$  的高压脉冲后的 PPKTP 用 ATM 观察的电畴结构

### (b) LV 电场的作用

很明显, 能量较高的 HV 电场在畴反转中的作用是主导性的。而能量较低的 LV 场在 KTP 周期极化反转中, 对电畴结构又有着怎样的影响呢。关于 LV 电场的畴扩展的问题, 从以下两个实验结果中可以得到一些结论。

如 HV 电场的讨论一样, 我们也假设一种情况, 对 KTP 晶体施加矫顽场附近

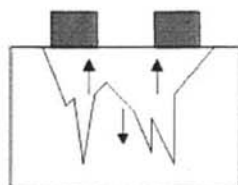


图 5-8 过多 LV 脉冲后的电极下方的情况

的 LV 脉冲, 外电场在提供给畴极化反转所需要的能量的同时, 晶体内部的屏蔽电流  $Q_{in}$  在光栅电极面的绝缘层区域不断聚集, 使电极附近静电场大大增强, 导致光栅电极面附近金属电极下方的畴所获得的能量低于绝缘部分的平均能量, 最终在光栅电极面附近的绝缘层区域也有畴的反转和扩展现象, 但这部分畴很快在光栅电极面附近合并, 不会很快沿纵向扩展, 因而在距离光栅电极面

一定深度处应该仍存在具有一定周期性的畴结构, 图 5-8 是以上分析中过多 LV 脉冲对电极下方畴结构影响的示意图, 金属电极在 C-面, 未反转的自发极化方向向下。

(1) 图 5-9 是对一片 KTP 样品<sup>[4]</sup> 对其施加 6 个  $2.1\text{kV/mm}$  的 LV 外电场, 用 ATM 观察其 b-面, 获得光栅电极面附近的畴结构图, 灰色部分为畴反转区域, 已经几乎完全合并了。其中小图部分是对应与距离光栅电极面  $500\mu\text{m}$  处的电畴结构, 呈现周期结构。

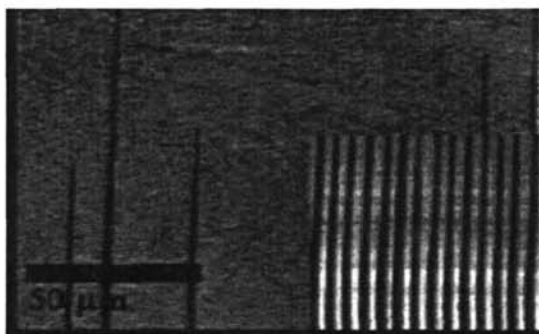


图 5-9 电极下方畴结构以及  $500\ \mu\text{m}$  处对应结构图

(2) 以一片周期为  $\Lambda=10.6\ \mu\text{m}$  的 PPKTP 晶体为例, 对其施加 6 个  $2.1\ \text{KV}/\text{mm}$  的外电场, 用 ATM 观察其 b 一面, 获得光栅电极面附近的畴结构如图 6-8 所示, (a) 为距离光栅电极面  $500\ \mu\text{m}$  处的电畴结构, (b) 是在无光栅电极面附近的电畴结构, 图中灰色区域表示的是自发极化方向反转的区域。可以看出, 随着深度的增加, 畴反转的占空比增大。能量较低的 LV 电场对于畴末端的扩展作用比较明显。

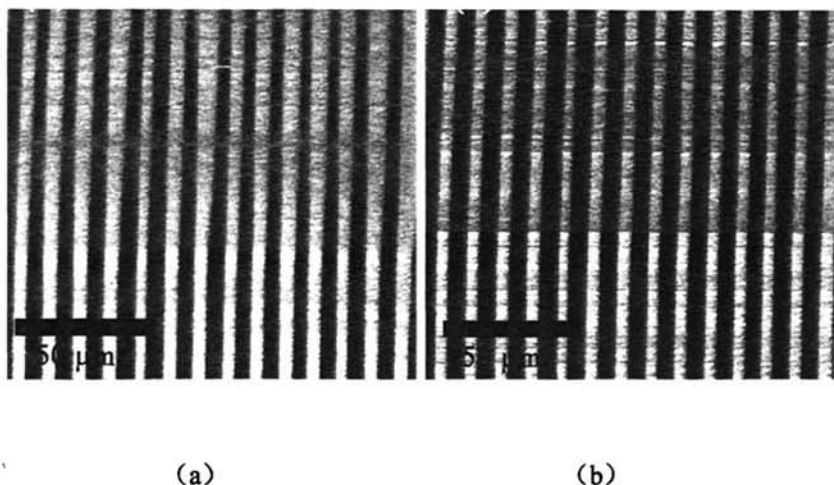


图 5-10 (a) (b) 分别是同一 PPKTP 晶体 ( $\Lambda=10.6\ \mu\text{m}$ ) 在施加六个  $2.16\ \text{KV}/\text{mm}$  电压后, 在畴的深度约为  $500\ \mu\text{m}$  和接近无光栅的另一个电极面的 AFM 影像。

## 5.3 HV 和 LV 电场相结合的周期极化

### 5.3.1 两种电场相结合的方案分析

通过以上的分析，我们可以得到以下一些启示：

- (1) 利用 HV 电场在周期极化反转中，过大的 HV 场能量可能会导致畴的过度扩展，引起 PPKTP 晶体的过极化。高电压的 HV 电场，一个或两个脉冲足以造成过极化现象。
- (2) HV 电场对畴的扩展在光栅电极面附近影响较小，对 HV 场极化反转的监控应集中在距光栅电极面有一定深度的区域。
- (3) 矫顽场附近的 LV 场，对于畴的纵向延伸的作用远没有 HV 电场的剧烈，但多个 LV 场的累积作用，对于畴的纵向延伸与横向合并也有贡献，尤其对于畴末端的合并和扩展的作用更显著。
- (4) 矫顽场以下的 LV 电场，理论上对于畴的纵向延伸也就是极化反转过程应该没有贡献，但其注入的电荷附着在电畴末端畴壁，有利于畴的合并过程。
- (5) 过多的 LV 场对畴的过度扩展主要表现在光栅电极面附近区域，在施加 LV 电场的过程中，一旦光栅电极面附近区域的占空比有扩大趋势，应考虑停止 LV 电场的作用。

在电场极化反转过程中，主要的目标是获得均匀的和贯穿整个晶体厚度的精细周期和占空比的反转畴结构。通过 HV 电场和 LV 电场的相结合，充分发挥 HV 电场纵向快速延伸的优势，又可以通过 LV 电场弥补 HV 电场易导致晶体内部畴过度扩展的缺陷，使畴结构更加均匀。

在外电场极化方案中，我们设计了 HV 和 LV 电场相结合的实验方案，并应用改进后的监控方案对极化反转过程进行监控。具体方案是，首先对晶体施加一到二个 HV 电场，通过监控回馈的结果分析极化进度，如果光栅电极面附近区域的倍频转换效率已经接近理论值，考虑停止 HV 电场的施加。再对晶体施加 LV 电场，并监控整个通过区域，如果在这个通光区域，沿纵深方向，晶体的倍频通光得到改善，说明畴结构正趋于均匀。但要注意的是，一旦观察到电极附加倍频光有减弱趋势，应考虑停止加压。

### 5.3.2 两种电场相结合的周期极化实验

以一片  $8\text{mm}\times 3\text{mm}\times 1\text{mm}$  的 KTP 样品（已铷交换）为例，首先对样品施加一高于矫顽场电压的脉冲（电压 2.6kV，脉宽 7.2ms），第一次加高压后倍频通光中只有

靠近C一面光栅表面的区域有绿光输出，但绿光较弱。再次施加同一参数的高压后，靠近C一面光栅的区域所测 $P_{SH}$ 值与理论值较为接近，PPKTP晶体中部有绿光输出。停止高压极化，随后施加二个低于矫顽场的脉冲（电压 1.8kv，脉宽 7.2ms）。在倍频通光监测中观察到，靠近非光栅面的区域也有倍频光输出，整个通光区域输出绿光明显增强，获得的光斑模式也有所改善。所获样品的单通倍频转换效率为 1.3%。

采用高电压场和低电压场相结合的极化方案，对于极化反转的过程中反转畴质量和均匀性的提高无疑是有利的。但是，由于 KTP 晶体过高的电导率以及每片晶体电导率以及矫顽场等参数各不相同，因而怎样设计高电压场和低电压场结合的方案也没有一定之规。仍需要在进一步研究 KTP 晶体自身极化反转特性的基础上，结合有效的监控方案，不断摸索这两种电压场在畴反转过程中的作用，使它们优势互补，各尽其用。

#### 5.4 极化反转的实时监控

准相位匹配晶体的制备中，畴结构的反转需要的能量由外加电场提供。在电场极化中，它表现为电荷的传输。这一过程所消耗的电荷量可以表示为  $Q = 2P_s A$ ，其中 $P_s$ 是晶体自身的自发极化矢量， $A$ 表示的是晶体畴反转区域的面积。该电荷总量也可以由极化反转时间内电流 $I$ 的积分表示如下在<sup>[6]</sup>；

$$Q = \int I dt = 2P_s A \quad (5-9)$$

对于低电导率的晶体而言，如我们熟知的  $LiNbO_3$  晶体，便可以通过监测极化过程中的极化电流来判断极化反转的进度，从而决定何时可是停止。然而，对于熔盐法生长的 KTP 晶体来说，由于室温下它的电导率较高，在外电场极化反转过程中，大量的传导电流与极化电流混在一起，理论上很难区分，因而不适宜采用传统的监测方案。

Rosenman等人<sup>[7] [8]</sup>通过降温至 170K的方法降低晶体的电导率，从而可以利用测量极化电流来实现极化监控。然而，低温条件下，KTP晶体的矫顽场会大大升高，约为 12KV/mm，这样就加大了制备工艺的难度，晶体的厚度也有很大限制。因而，这就需要在室温条件下设计更行之有效、简单可靠的监控方案来。

##### 5.4.1 利用KTP晶体的电光效应进行实时监控

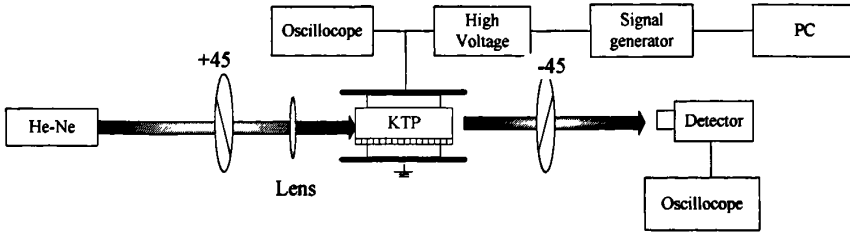


图 5-11 利用电光效应实时监控的方案

Karlsson 和 Laurell<sup>[3]</sup>提出了可以利用KTP良好的电光效应实现室温下对KTP周期极化反转的实时监控<sup>[9][10]</sup>。我们将这种方法应用在我们的实验中，实验装置如图 5-11 所示。实验中我们采用He-Ne 激光作为检测光源，将晶体插入两正交偏振片之间，第一个偏振片的偏振轴方向与晶体z轴成 45°，当He-Ne 激光沿着x轴方向通过第一个偏振片时变成与晶体的z轴成+45°的线偏振光，经过晶体电光调制后输出的光再通过第二个偏振片，此时检测器接收的光强便可反映出偏振态的变化。检测器接受到的光强  $I$  与相位差  $\Gamma$  之间的关系表示为：

$$I \propto (1 - \cos\Gamma) \quad (5-10)$$

如第三章的介绍我们已知  $KTiOPO_4$  晶体的电光系数矩阵为：

$$[\gamma] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{23} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{42} & 0 \\ \gamma_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5-11)$$

我们可以得到 KTP 晶体的新的折射率方程为：

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + \gamma_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_2^2} + \gamma_{23}E_z\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + \gamma_{33}E_z\right)z^2 + 2\gamma_{42}E_y \cdot y \cdot z + 2\gamma_{51}E_x \cdot x \cdot z = 1 \quad (5-12)$$

在我们采用的实时监控方案中，因为  $E_x = E_y = 0$ ，只有  $E_z \neq 0$ ，所以

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + \gamma_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_2^2} + \gamma_{23}E_z\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + \gamma_{33}E_z\right)z^2 = 1 \quad (5-13)$$

外加电场  $E_z$  之后，经过晶体的光沿  $y$  轴方向与  $z$  轴方向成分之间相位差的计算公式如下：

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_E = \frac{2\pi L}{\lambda_0} (n_z - n_y) + (1 - 2D) \frac{\pi L E_z}{\lambda_0} (n_y^3 r_{23} - n_z^3 r_{33}) \quad (5-14)$$

其中L是晶体的长度,  $L_E$ 是有效电光作用长度(存在电场区域的总长度),  $E_z$ 是外加电场的强度, D为占空比(每个周期中极化反转区域宽度与周期之比)。

$n_x$ 和 $n_y$ 可以由Selleimer方程来计算 ( $\lambda$ 为 $\mu\text{m}$ ):

$$\begin{aligned} n_y^2 &= 3.0333 + 0.04154/(\lambda^2 - 0.04547) - 0.01408\lambda^2 \\ n_z^2 &= 3.3134 + 0.05694/(\lambda^2 - 0.05658) - 0.01682\lambda^2 \end{aligned} \quad (5-15)$$

为了简化讨论条件, 我们忽略在很短的外加电场时间(6~10ms)内, 温度对晶体折射率以及占空比的影响。很明显, 式中第一项 $\Gamma_0$ 与电光效应无关, 在整个极化过程中为常量, 只有第二项 $\Gamma_E$ 与电光效应有关, 且为变量 $E_z$ 和D的相关函数。

### 1) 在外加电场过程中的实时监控

周期极化过程中, 我们通常采用6~10ms的方波, 在电压平顶位置 $E_z$ 为定值此时位相差的变化主要由占空比D的变化产生, 可以记为 $\nabla\Gamma = f(\nabla D)$ , 其中相位差的变化可以由光强的周期变化表示。

显然在光强变化在极化过程中应该为余弦形式, 光强的周期应对于相位差的周期, 比如其对应半个周期的时间, 对应的位相差的变化应为 $\pi$ , 但由于He-

Ne 光观测范围的限定, 光强反映的是对应区域的占空比的变化。

$$2\Delta D \cdot \frac{\pi L E_z}{\lambda_0} (n_y^3 r_{23} - n_z^3 r_{33}) \approx a\pi \quad (a \text{ 为周期个数}) \quad (5-16)$$

其中, He-Ne光 $\lambda_0 = 0.633\mu\text{m}$ , 对应 $n_y = 1.7733$ ,  $n_z = 1.8634$

以一片长25mm, 光栅长度为12.4mm的KTP晶体为例, 对其施加一个3.5KV高压, 在极化反转过程中, 检测晶体厚度中部区域的光强变化, 得到的光强变化曲线如图5-12, 光强变化对应两个周期, 相位差约为 $2\pi$ ,

$2\Delta D \cdot \frac{\pi L E_z}{\lambda_0} (n_y^3 r_{23} - n_z^3 r_{33}) \approx 2\pi$  可以估算出高电压作用下, 电极附近占空比的变化约为0.1。因而需要继续施加高电压。



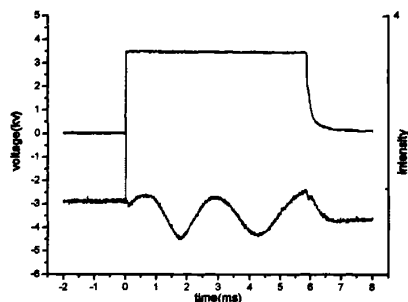


图 5-12 KTP 晶体外加 3.5kv/mm 电压对应的光强变化曲线，约为两个周期

## 2) 矫顽场以下 LV 场三角波

利用 KTP 晶体的电光效应，也可以通过施加矫顽场以下的 LV 三角波来监测制备器件的质量。

在矫顽场以下，我们认为  $D$  的变化很小可以忽略，在电压的线性变化过程中，相位变化与  $(1-2D)$  的大小有关，当  $1-2D$  越接近 0，即  $D$  越接近 0.5 则光强随电压的变化越弱，当  $D=0.5$  时，光强理论上不随电压变化而变化。通过这一原理，我们可以对所制备样品的占空比进行检测。

## 5.4.2 倍频通光二维实时监控

用 He-Ne 激光电光效应监控中，由于 He-Ne 激光的光斑监测范围有限，所以只能对一定区域的占空比变化进行监控，为了对 PPKTP 晶体极化反转的整体进行监控。一种辅助的监控方案是必不可少的，即通过倍频通光的方法沿深度和宽度检测 PPKTP 倍频转换情况的监控方法。

基本原理是：以全固态激光器输出连续 1064nm 光为基频光，对制备器件通光倍频，沿纵向横向二维监测。主要装置如图 5-13 中虚线部分所示。对晶体施加一个 HV 电压后对此次加压后的晶体倍频通光检测，由于畴生长始于光栅电极面，在这一区域附近也最先有绿光输出，用功率计检测倍频绿光输出，并与理论值进行比较。此时绿光功率如果与理论值相差 30% 以下，应考虑继续施加高压场 (HV)。加压后，沿纵向横向检测倍频绿光输出情况，如果输出绿光区域增大，电极附近区域输出绿光达到理论值 60% 以上，结合电光效应监控结果，判断下一步极化方案。

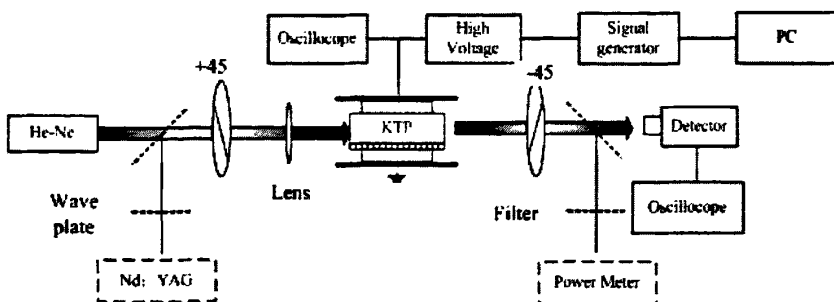


图 5-13 附以倍频通光检测的实时监控方案，虚线部分为倍频通光部分

Nd:YAG:基频光源, 波长为 1064nm, 功率为 2w 左右.

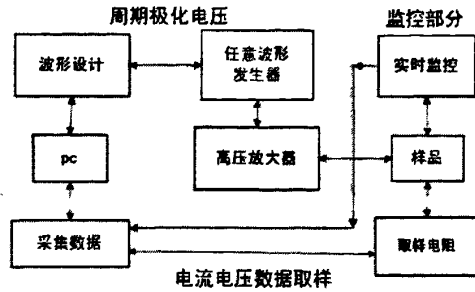
两个 45°双色镜, 都对 632.8nm 镀增透膜,

由左至右分别对 1064nm 镀高反膜和 532nm 镀高反膜

在 5.3 中提到, 当采用 LV 电场极化反转中, 要利用倍频通光监控在纵向深度上监控晶体的倍频情况, 同时要对光栅电极附近的倍频功率的变化有效监控。

## 5.5 外电场法周期极化 KTP 晶体的实验研究

我们采用熔融生长的厚度为 1mm 的 z 切 KTP 单畴晶体基片,  $Rb^+$  交换后在基片的 C-面光刻制作周期性电极, C+面接液体电极, 放入我们自行设计的液体电极卡具注入 KCL 饱和液, 接入我们自行开发的直流脉冲高压电源的两端, 并设置好实时监控设备如图 5-14。选用单脉冲极化法, 采用 HV 和 LV 电场的极化方案, 电压脉冲作用时间为 6~10。极化过程中, 通过实时监控系统反馈的信息, 分析极化反转进度, 并采样记录。设计样品通光方向相互作用长度为 8mm (均匀周期框形电极) 与 12.4mm (扇形电极框形电极), 极化反转周期为 9.0 $\mu$ m (相应基频光波长为 1.064 $\mu$ m, 理论计算的中心温度为 20 $^{\circ}$ C)。外加电场极化制作 PPKTP 的基本示意图如图 5-14 所示。



5-14 外电场周期极化 KTP 晶体基本示意图

(a) KTP 晶体周期极化反转示例

结合以上两种监控方案，采用高电压场和低电压场相结合的周期极化方案，研究一片 8mm\*3mm\*1mm 的 KTP 样品。首先对样品施加一高于矫顽场电压的 HV 场脉冲（电压 2.6kv，脉宽 6ms），电光效应实时监控的 He-Ne 光打在晶体中部，获得电光效应监控光强曲线如图 5-15 (a)，从图中光强的变化曲线我们可以看出，第一次外加电场极化反转比较激烈，光强的变化呈正弦变化，获得倍频光输出较弱。

继续施加相同的一个高压脉冲后，倍频通光明显增强，功率为 2mw 左右，利用峰值 1.5KV，20ms 的三角波检测占空比质量（He-Ne 光斑在靠近光栅电极面），获得光强为如图 5-16 (a) 所示，可以估算出占空比  $D \approx 0.27$ 。

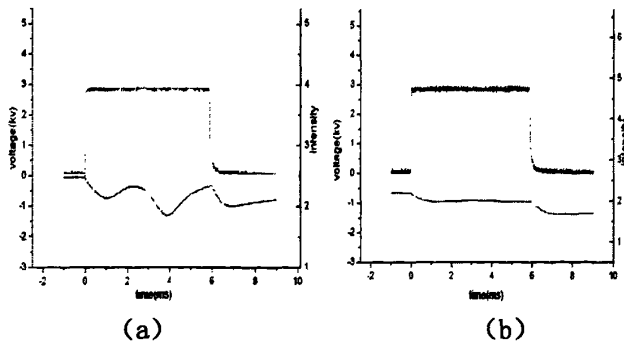


图 5-15 实时监控光强的变化曲线，(a) (b) 分别是第一次、第三次加压的光强变化曲线

第三次加压后，电光效应监控获得光强曲线如图 5-15 (b)，光强变化比较缓慢。倍频二维检测绿光输出，所获倍频绿光有所增强，光栅电极面下方测得绿光输出 7.4mw。

随后施加二个低于矫顽场的脉冲（电压 1.8kv，脉宽 7.2ms），倍频通光发现靠近C<sup>+</sup>面的区域也有绿光输出，且C<sup>-</sup>面区域光斑模式有所改善，整个区域P<sub>sr</sub>有所提高。施加相同三角波观察PPKTP晶体中部位置的光强变化如图 5-16(b)所示，此时光强随电压的变化很小，可以估测占空比比较接近设计最优值。

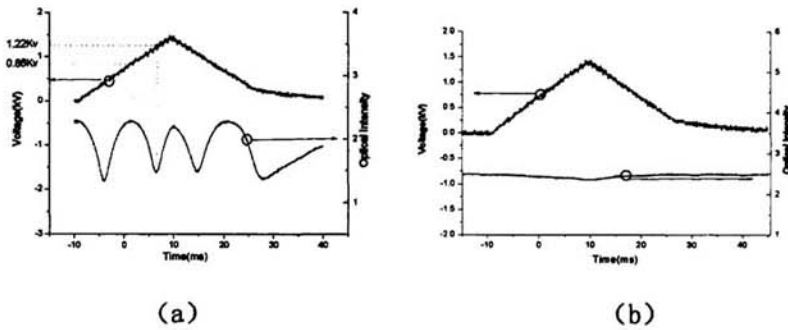


图 5-16 (a) (b) 分别为第二次加高压和两次低压以后的三角波检测光强变化曲线

### (b) 实验结果

室温下当耦入制备的 PPKTP 晶体的基频光功率为 1W 时，功率计测得的 532nm 倍频绿光为 13.5mW，单通倍频转换效率为 1.35%，归一化转换效率为 1.69% /W · cm，接近于理论最大值。图 5-17 为 PPKTP 晶体倍频绿光输出的照片。

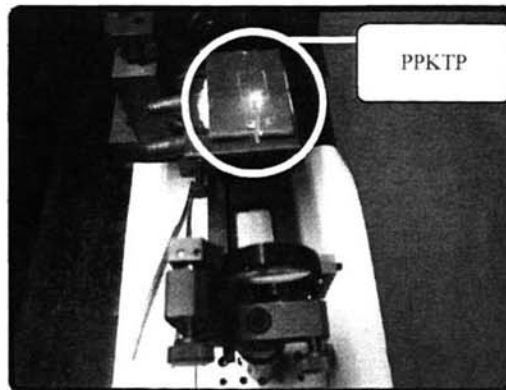


图 5-17 PPKTP 输出绿光 13.5w

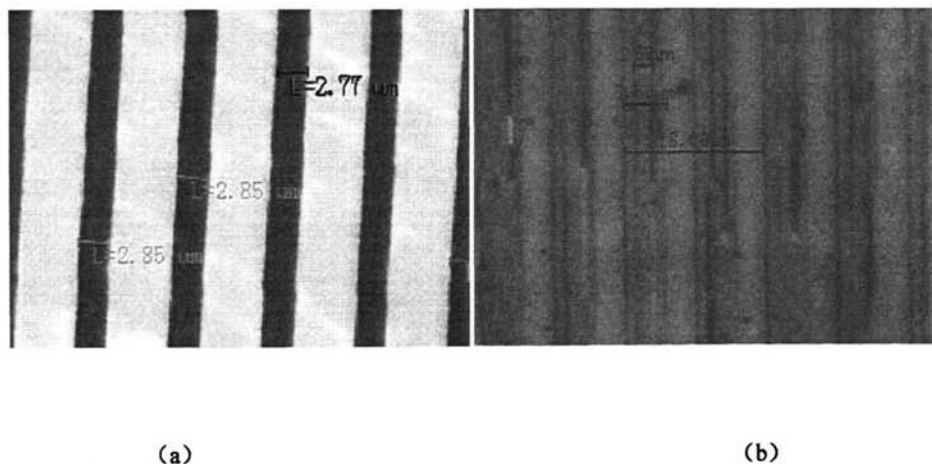
## 5.6 PPKTP 晶体质量评价中的电畴结构观察

在极化反转结束之后,要对电畴进行观察,其中最容易、最快的观察方法为蚀刻法,蚀刻法可以对自发极化方向相反的铁电畴表面发生选择性地腐蚀,用于光学显微镜或扫描电子显微镜的观察<sup>[14-16]</sup>,也是我们在实验中采用的观察方法。

蚀刻法:由于KTP晶体呈酸性,因此需要用碱性液体来对它进行腐蚀,碱液对晶体的不同极化方向表面具有选择性腐蚀的特点,对+z面腐蚀速度小,而对自发极化方向相反的-z面腐蚀速度较快,因此可以从腐蚀后的晶体,表面看出极化反转的占空比情况。具体做法是:将经过高压电场极化作用的KTP晶体表面的金属电极层洗去,并清洗干净,置入摩尔浓度比为KOH:KNO<sub>3</sub>=2:1的水溶液中,水浴法加热,沸腾10—20分钟,取出,清洗,吹干。

### 5.6.1 光学显微镜 C-面观察

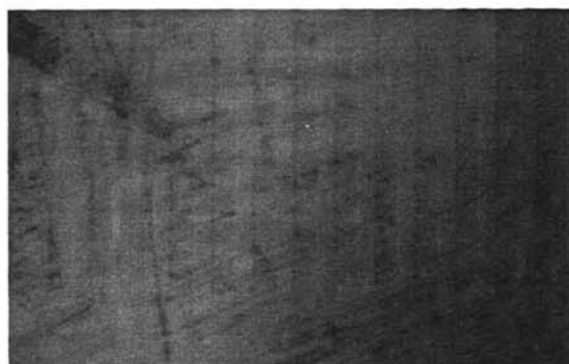
(1) 8\*3\*1mm 的 PPKTP 晶体在施加了 5 个 3KV/mm 的高压脉冲后,光栅电极面电畴结构如图 5-18 (b) 所示,占空比约为 0.6。而掩膜版的设计中金属占周期的比例为 1:3,光刻电极的 KTP 晶体金属线条比例如图 5-18 (a) 所示。同时在图 5-18 (b),我们可以直观地观察到畴壁横向扩展的痕迹。



5-18 (a) 光刻金属线条 (b) PPKTP 光栅电极表面畴的扩展

(2) 图 5-19 样品为 8\*3\*1mm 的 PPKTP 晶体 (光栅电极在 c-面), 液体电极方案, 施加三个 2.8KV/mm 的 HV 电压和一个 2.1kv/mm 的 LV 电压后的腐蚀

图,(a)为 c-面蚀刻表面的放大照片,(b)为 c+面蚀刻表面的放大照片.用光学显微镜观察,晶体表面呈现深浅相间的光栅条纹,深色的应当是被极化反转的铁电畴,而浅色的是保持不变的正向的铁电畴.观测占空比情况,C+面占空比略小于 0.5。



(a) C-面 (光栅电极面)

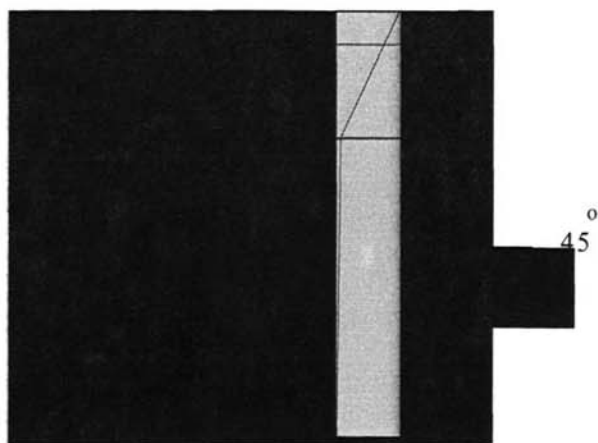


(b) C+面

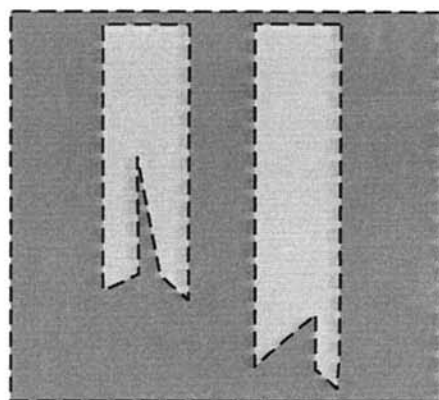
图 5-19 PPKTP 晶体蚀刻面光学显微镜 40\*16 倍放大图

### 5.5.2 PPTKP 晶体 45° 抛面观察

为了更好的观察周期极化KTP晶体的电畴结构,可以将制备的PPKTP晶体做45°斜切,如图 5-20 (a) 的方式,获得反映畴的结构斜面,并蚀刻该表面.对应 5-20 (a) 斜切示意图的斜面示意图如 5-20 (b) 所显示的一样。



(a) PPKTP的斜切示意图



(b) PPKTP的斜切蚀刻图

图 5-20 (a) PPKTP晶体  $45^\circ$ 斜切示意图 (b) 相对应的斜面示意图

(1) 光学显微镜的观察

对一片  $8 \times 3 \times 1 \text{mm}$  的 KTP 晶体，采用液体电极，施加 3 次  $3 \text{kv/mm}$  高电压极化反转后，将 PPKTP 晶体  $45^\circ$  斜切后，蚀刻斜面用显微镜观察到的畴结构  $40 \times 16$  倍放大图。其中图 5-21 中表示的位置，反映了畴的合并和畴的终止。

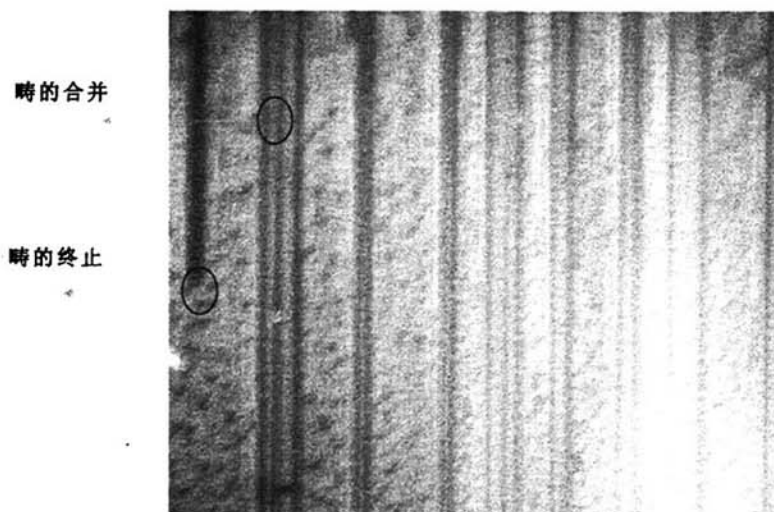


图 5-21 光学显微镜  $40 \times 16$  倍观察到的  $45^\circ$  斜面畴结构

## (2) 扫描电子显微镜的观察

将上述 PPKTP 晶体的斜面放置在专用观察基片上，得到扫描电镜观察图 5-22，其中浅色区域为畴反转区域，可以观察到深度畴反转的不同状态。

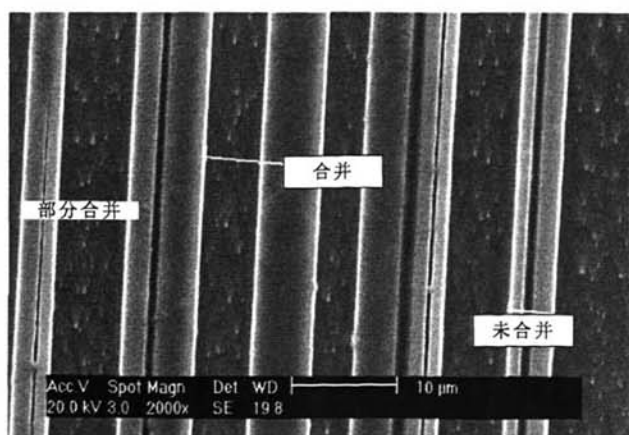


图 5-22 扫描电子显微镜观察 PPKTP 晶体的斜面



## 第六章 周期极化 KTP 晶体的倍频特性研究

## 6.1 周期极化 KTP 调谐与容差特性

## 6.1.1 调谐与容差特性理论分析

2002年K. Kato给出的KTP晶体的沿Z方向偏振折射率与光波波长的关系的Sellmeier方程为<sup>[1]</sup>:

$$n_z^2(\lambda, T_0) = 4.59423 + \frac{0.06206}{\lambda^2 - 0.04763} + \frac{110.80672}{\lambda^2 - 86.12171} \quad (6-1)$$

其中 $T_0=20^\circ\text{C}$ ，该方程与B. Boulanger所给出方程的结果非常接近，但是其在波长 $0.43\mu\text{m}\sim 3.54\mu\text{m}$ 范围内均有 $\pm 5\times 10^{-5}$ 的绝对精度。文献中还给出了KTP晶体温度的热光系数<sup>[18]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{dn_z}{dT}(\lambda) &= \left( \frac{0.9221}{\lambda^3} - \frac{2.9220}{\lambda^2} + \frac{3.6677}{\lambda} - 0.1897 \right) \times 10^{-5} (0.53\mu\text{m} \leq \lambda \leq 1.57\mu\text{m}) \\ &= \left( \frac{-0.5523}{\lambda} + 3.3920 - 1.710\lambda + 0.3424\lambda^2 \right) \times 10^{-5} (1.32\mu\text{m} \leq \lambda \leq 3.53\mu\text{m}) \end{aligned} \quad (6-2)$$

与晶体温度、光波波长的关系的KTP晶体的Sellmeier方程可描述为

$$n_z(\lambda, T) = n_z(\lambda, T_0) \cdot \left( 1 + \frac{dn_z}{dT} \cdot (T - T_0) \right) \quad (6-3)$$

与B. Boulanger所给出方程<sup>[2]</sup>相比，K. Kato的结果在超出有效波长范围外的部分误差较小，因此文中计算时将色散方程的有效范围扩展为 $0.40\mu\text{m}\sim 4.50\mu\text{m}$ 。KTP晶体的热膨胀系数为： $\alpha_x=1.1\text{e-}5$ ； $\alpha_y=9.0\text{e-}6$ ； $\alpha_z=6.0\text{e-}7$ 。

由于采用准相位匹配技术，能够利用KTP晶体的最大非线性系数 $d_{33}$ ，因此实验中采用基频光波为平行KTP晶体Z轴偏振的光波。晶体温度为T时，倍频光与基频光相位失配系数为

$$\Delta k(\lambda_o, T) = k_{2o}(\lambda_{2o}, T) - 2k_o(\lambda_o, T) - m \frac{2\pi}{\Lambda(\lambda_o, T)}, \quad m=1,3,5\dots \quad (6-4)$$

其中m为准相位匹配阶数， $k_o(\lambda_o, T)$ 、 $k_{2o}(\lambda_{2o}, T)$ 分别为基频光和倍频光在真空中的波矢量：

$$k_o(\lambda_o, T) = 2\pi n_z(\lambda_o, T) / \lambda_o \quad k_{2o}(\lambda_{2o}, T) = 2\pi n_z(\lambda_{2o}, T) / \lambda_{2o}$$

其中 $n_z(\lambda_o, T)$ 为基频光折射率， $n_z(\lambda_{2o}, T)$ 为倍频光折射率， $\lambda_o$ 为基频光在真空中的波长， $\lambda_{2o}=\lambda_o/2$ 为倍频光在真空中的波长， $\Lambda(\lambda_o, T)$ 是用来调制非线性极化系数 $d_{33}$

的极化反转光栅周期。

当满足相位匹配条件  $\Delta k(\lambda_o, T) = 0$  时，倍频转换效率达到最大，因此光栅周期  $\Lambda(\lambda_o, T)$  为：

$$\begin{aligned} \Lambda(\lambda_o, T) &= \frac{2m\pi}{k_{2o}(\lambda_{2o}, T) - 2k_o(\lambda_o, T)} \\ &= \frac{m \cdot \lambda_o / 2}{[n_z(\lambda_{2o}, T) - n_z(\lambda_o, T)]} = \frac{m \cdot \lambda_o / 2}{\Delta n_z(\lambda_o, T)} \end{aligned} \quad (6-5)$$

其中  $\Delta n_z(\lambda_o, T) = n_z(\lambda_{2o}, T) - n_z(\lambda_o, T)$ ，由此得到晶体温度分别为 27°C 与 200°C 时的极化反转光栅周期  $\Lambda$  与基频光波波长  $\lambda_o$  的关系如图 6-1 所示。

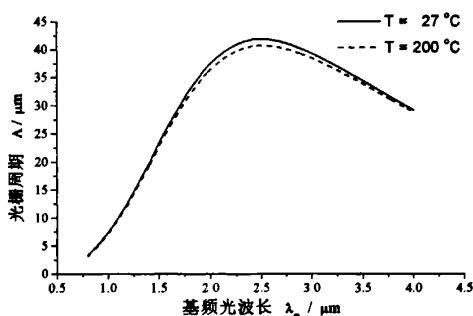


图 6-1. 晶体温度  $T$  分别为 27°C 和 200°C 是所对应光栅周期与基频光波长的关系

美国斯坦福大学的 M. M. Fejer<sup>[11]</sup> 曾经用级数展开的方法分析了周期性极化反转铌酸锂体器件调谐与容差的关系<sup>[12]</sup>，本文以下将采用对相位失配系数  $\Delta k$  求偏微分的方法来分析 PPKTP 晶体倍频过程中的各参量容差特性，虽然所得到的最终容差特性的表达式与 M. M. Fejer 所给出的结果相同，但是本文所给出方法与之相比具有物理意义明显、数学公式推导简洁的特点。

倍频转换效率与相位失配因子  $\Delta k$  的关系为：

$$\eta(\lambda_o, T) \propto \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k(\lambda_o, T)L(T)}{2}\right) = \left[\sin^2\left(\frac{\Delta k(\lambda_o, T)L(T)}{2}\right)\right] / \left(\frac{\Delta k(\lambda_o, T)L(T)}{2}\right)^2 \quad (6-6)$$

当基频光波长，PPKTP 晶体温度，极化反转光栅周期等三个参量满足相位匹配条件  $\Delta k(\lambda_o, T) = 0$  时，PPKTP 的倍频转换效率才能达到最大，将此时的参数称为中心值。当上述某一参数从其中心值偏离一个微小量  $\delta$ ，使得倍频效率下降为峰值的一半，由  $\text{sinc}^2(X) = 1/2$ ，即  $X = 2^{1/2} \sin(X)$ ，可求得  $X = 1.392$ ，此时对应

$\Delta k(\lambda_o, T) = 2.783 / L(T)$ , 该参数的容差即为  $2\delta$ 。

### 1. PPKTP 倍频的极化反转光栅周期的调谐特性

由(6-4)式对极化反转光栅周期 $\Lambda$ 求微分得:

$$\frac{\partial}{\partial \Lambda} [\Delta k(\lambda_o, T)] \approx \frac{\delta(\Delta k(\lambda_o, T))}{\delta \Lambda} = \frac{2\pi m}{\Lambda^2(\lambda_o, T)} \quad (6-7)$$

令  $\delta(\Delta k(\lambda_o, T)) = 2.783 / L(T)$

得极化反转光栅周期 $\Lambda$ 调谐带宽为

$$\Delta \Lambda = 2\delta \Lambda = \frac{2.783}{L(T)} \cdot \frac{\Lambda^2(\lambda_o, T)}{\pi m} \quad (6-8)$$

对应不同相互作用长度的极化反转光栅周期容差与基频光波长的关系如图 6-2 所示。

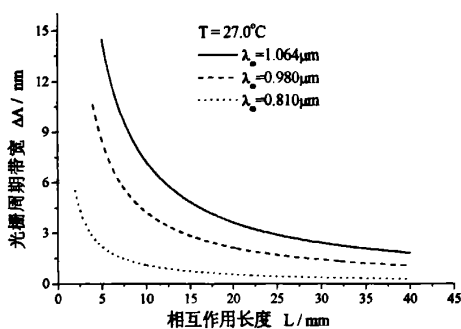


图 6-2 不同相互作用长度对应的光栅周期容差与基频光波长的关系

### 2 PPKTP倍频的温度调谐特性

由(6-4)式对温度 $T$ 求微分得

$$\frac{\partial}{\partial T} [\Delta k(\lambda_o, T)] = \frac{\delta(\Delta k(\lambda_o, T))}{\delta T} = 2\pi \left( \frac{1}{\lambda_{2o}} \frac{\partial \Delta n(\lambda_o, T)}{\partial T} + \frac{m}{\Lambda^2(\lambda_o, T)} \frac{\partial \Lambda(\lambda_o, T)}{\partial T} \right) \quad (6-9)$$

$$\text{又:} \quad \Lambda(\lambda_o, T) = \frac{2m\pi}{k_{2o}(\lambda_{2o}, T) - 2k_o(\lambda_o, T)} = \frac{m\lambda_{2o}}{\Delta n(\lambda_o, T)}$$

$$\text{并且:} \quad \frac{\partial \Lambda(\lambda_o, T)}{\partial T} = \alpha \Lambda(\lambda_o, T)$$

$$\text{令} \quad \delta(\Delta k(\lambda_o, T)) = 2.783 / L(T)$$

$$\text{得温度调谐} \quad \Delta T = 2\delta T = \frac{2.783\lambda_o}{2\pi L(T)} \left( \frac{\partial \Delta n(\lambda_o, T)}{\partial T} + \alpha \Delta n(\lambda_o, T) \right)^{-1} \quad (6-10)$$

对应不同相互作用长度的晶体温度容差与基频光波长的关系如图 6-3 所示。

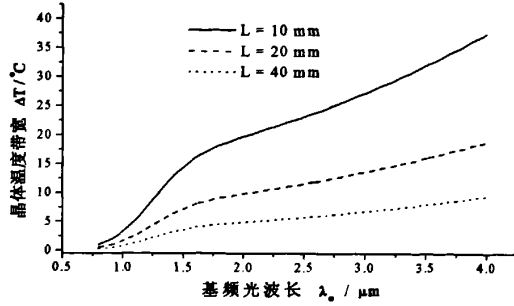


图 6-3 对应不同 $\lambda_o$ , 晶体温度 $T$ 容差与 $L$ 的关系

### 3 PPKTP 倍频的基频光波长调谐特性

由(6-4)式两端对基频光波长 $\lambda_o$ 求微分, 得:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta k(\lambda_o, T)}{\partial \lambda_o} &= \frac{\partial [k_{2\omega}(\lambda_{2\omega}, T) - 2k_o(\lambda_o, T) - 2m\pi/\Lambda(\lambda_o, T)]}{\partial \lambda_o} \\ &= \frac{4\pi}{\lambda_o} \left\{ \frac{[n_{2\omega}(\lambda_{2\omega}, T) - n_o(\lambda_o, T)]}{\lambda_o} - \frac{\partial [n_{2\omega}(\lambda_{2\omega}, T) - n_o(\lambda_o, T)]}{\partial \lambda_o} \right\} \quad (6-11) \end{aligned}$$

令:  $\delta(\Delta k(\lambda_o, T)) = 2.783/L(T)$

可以得基频光波长调谐带宽为

$$\Delta \lambda_o = 2\delta \lambda_o = \frac{2.783\lambda_o}{2\pi L(T)} \left\{ \frac{[n_{2\omega}(\lambda_{2\omega}, T) - n_o(\lambda_o, T)]}{\lambda_o} + \frac{\partial n_o(\lambda_o, T)}{\partial \lambda_o} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial n_{2\omega}(\lambda_{2\omega}, T)}{\partial \lambda_{2\omega}} \right\}^{-1} \quad (6-12)$$

$$\text{其中} \quad \frac{\partial n_z(\lambda, T)}{\partial \lambda} = \frac{1}{2n_z(\lambda, T)} \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda} n_z^2(\lambda, T)$$

## 6.2 倍频转换的调谐方案与实验

在我们周期极化 PPKTP 晶体的设计中, 主要采用两种框形电极结构, 分别是均匀电极结构和扇形电极结构, 如图 6-4 所示。

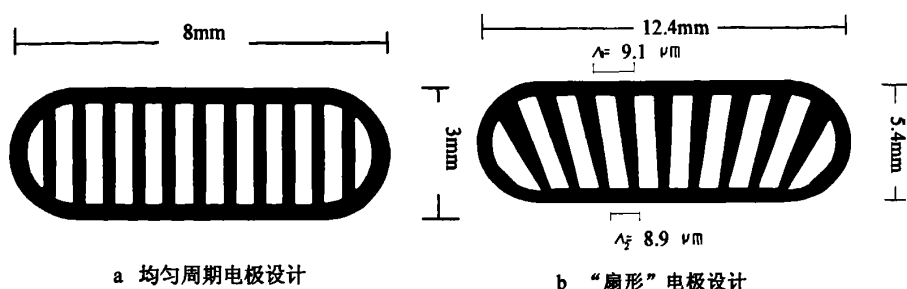
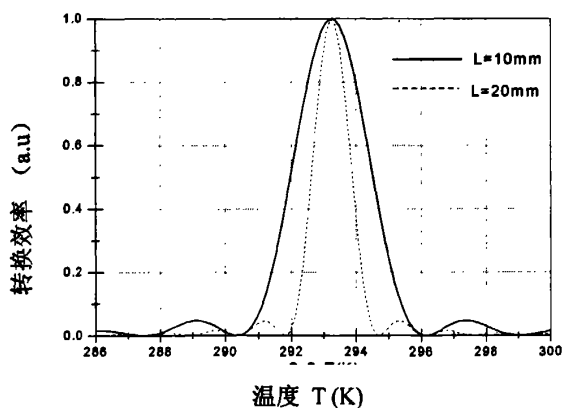


图 6-4 框形电极结构

### 1) 均匀周期电极的温度调谐方案

在掩膜版的设计中，我们通常采用框形电极结构(图 6-4)，液体电极方案中，为了防止边缘电场过大，我们设计了圆角的电极结构，其中图 6-4 (a) 是均匀电极光栅设计，光栅区域  $3\text{mm} \times 8\text{mm}$ ，室温条件下，周期设计为  $9\ \mu\text{m}$ ，金属线条的宽度为  $2.6\ \mu\text{m}$ 。

由(6-9)式，以我们所设计的参数得到对应不同长度的转换效率与温度调谐曲线如图 6-5 所示。由于光刻造成的周期误差是影响倍频转换效率的重要因素，我们假设实际光栅周期为  $8.9\ \mu\text{m}$ ，得到此时的温度调谐曲线如图 6-6，我们也可以直观的看到温度对周期误差的调谐作用。

图 6-5 周期  $9\ \mu\text{m}$  的 PPKTP 对应不同长度的温度调谐曲线

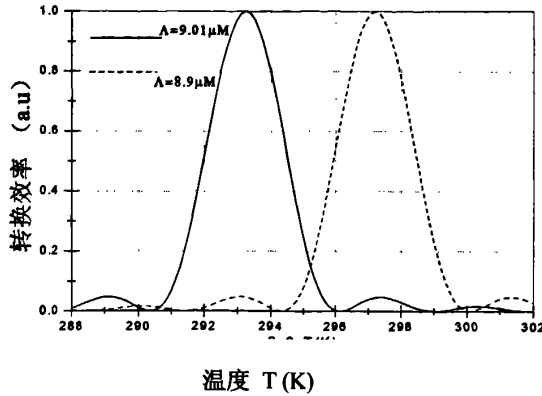


图 6-6 周期分别为  $9\ \mu\text{m}$  与  $8.9\ \mu\text{m}$  的 PPKTP 对应的温度调谐曲线

2) “扇形”电极空间调谐方案

由(6-9)式,我们可以得到周期与转换效率的关系。当  $L=12.4\text{mm}$ ,  $\lambda=1064\text{nm}$  时,可以得到室温下,一阶准相位倍频的周期与转换效率的关系,如图 6-7 所示。可见周期允许带宽约为  $0.06\ \mu\text{m}$ ,否则将会大大降低倍频转换效率。

我们采用扇形电极的设计<sup>[13]</sup>(图 6-4 (b)),周期范围为  $8.9\sim 9.1\ \mu\text{m}$ ,线条宽度为  $2.5\sim 2.7\ \mu\text{m}$ 。显然,在  $y$  方向平移微调晶体,可以调节的周期范围为  $8.9\sim 9.1\ \mu\text{m}$ ,这样便可以弥补由于光刻技艺缺陷造成的周期的误差。

以一片扇形电极的 PPKTP 晶体为例,采用液体电极方案,外加电场周期极化,得到 PPKTP 倍频晶体,在倍频通光实验中并沿 PPKTP  $y$ -向平移微调,得到光强的曲线如图 6-8 可见,与图 6-7 所示的周期与转换效率曲线相符。

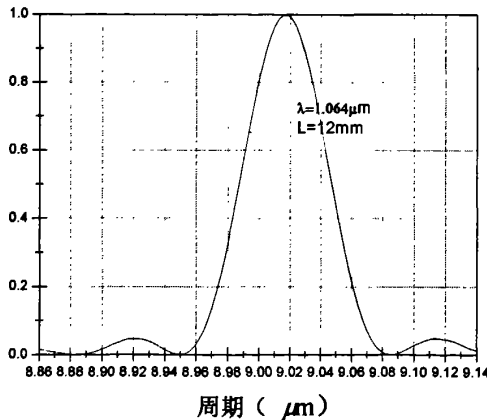
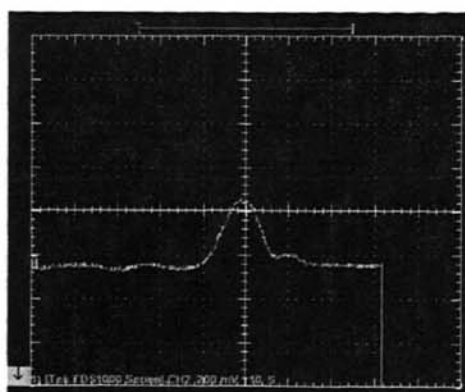


图 6-7  $L=12.4\text{mm}$ ,  $\lambda=1064\text{nm}$  扇形 PPKTP 周期调谐曲线

图 6-8  $L=12.4\text{mm}$ ,  $\lambda=1064\text{nm}$  扇形光栅 PPKTP 周期调谐实验图

### 6.3 PPKTP 晶体倍频实验研究

#### 6.3.1 PPKTP 晶体单通倍频通光实验研究

PPKTP 单通倍频归一化转换效率是晶体的质量的一个重要量度,其表达式我们在第四章中已经讨论过。而其表征的主要是有效非线性系数  $d_{\text{eff}}$  的大小,即  $d_{\text{eff}}$  越接近理论值  $(\frac{2}{\pi})d_{33}$ , 则其非线性频率转换性质越佳。实际倍频实验中的激光光束为高斯光束,许多作者采用的基频光波为高斯光束。用传统的角度匹配方式高斯光束倍频的理论已经成熟,1968 年 G. D. Boyd 首次分析了高斯光束在非线性媒质中的相互作用过程<sup>[4]</sup>,此后几乎所有的参考资料中所阐述的高斯光束倍频理论均参考 G. D. Boyd 的研究结果。因为高斯光束的横截面积为  $A = \pi w_0^2$ ,其中  $w_0$  为高斯光束的束腰半径,在作用长度  $L$  内,由  $P = LA$ ,我们可以得到倍频光功率:

$$P_{SH} = \left( \frac{2\omega_F^2 d_{\text{eff}}^2 k_F P_F^2}{\pi n_F^2 n_{SH} \epsilon_0 c^3} \right) Lh(B, \xi) \quad (6-13)$$

其中  $\omega_F$  和  $k_F$  分别是基频高斯光束的频率和波矢量,  $c$  是真空中光速,  $h(B, \xi)$  为 Boyd-Kleinman 调焦因子。  $\xi = L/Ab$ , 其中  $b = 2\pi n_F w_0^2 / \lambda$ , 它是束腰半径  $w_0$  对应的共焦参量,  $B$  是双折射参量。考虑无走离且  $B=0$  的情况,可知  $h(B, \xi)$  在  $\xi = 2.84$  处取最大值,此时为倍频的最优调焦情况,  $h(B, \xi) \sim 1$ 。

$$\eta = \frac{P_{SH}}{P_F} = \left( \frac{2\omega_F^2 d_{\text{eff}}^2 k_F P_F}{\pi n_F^2 n_{SH} \epsilon_0 c^3} \right) Lh(B, \xi) \quad (6-14)$$

当基频光功率为 1W，波长为 1064nm 情况下，我们可以得到在最佳聚焦情况下，单通倍频转换效率的归一化最大值约为 1.78%（见第二章）。图 6-9 为我们单通倍频通光实验的装置示意图。

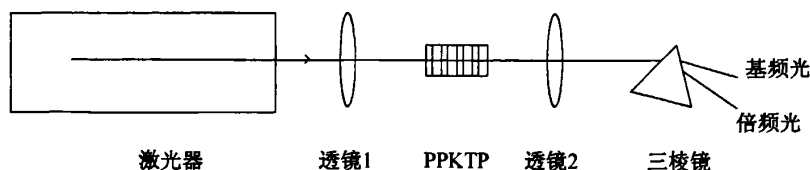


图 6-9 PPKTP 单通倍频通光实验装置

对应实验装置（图 6-9）的实验设备以及实验结果分析：

激光器：Nd:YVO<sub>4</sub>全固态连续激光器，输出波长 1064nm，用作基频光，

透镜 1：聚焦透镜（焦距  $f=190\text{mm}$ ），

PPKTP：液体电极方案，光栅电极面为 c 一面，采用电光效应实时监控和倍频通光二维监控两种监控相结合，制备出的周期为  $9\mu\text{m}$ 、 $8\times 3\times 1\text{mm}^3$  的一阶准相位匹配周期极化 KTP 晶体。

透镜 2：准直透镜（焦距  $f=100\text{mm}$ ）。

室温下当耦入 PPKTP 晶体的基频光功率为 1W 时，功率计测得的 532nm 倍频绿光为 13.5mW，单通倍频转换效率为 1.35%，归一化转换效率为  $1.69\%/W\cdot\text{cm}$ ，接近于理论最大值。据我们所知，这是国内所研制 PPKTP 倍频的最高水平。

### 6.3.2 KTP 晶体外腔倍频通光实验研究

为了提高基频光的频率转换效率，同时又不影响基频光的谐振条件，我们在单通倍频实验的基础上，设计了 PPKTP 晶体外腔倍频的实验方案，在单通倍频实验方案的基础上，我们在将 PPKTP 晶体的两端增加了两个双色凹面镜  $M_1$  和  $M_2$ ，形成了一个谐振倍频腔。我们采用对称共焦腔的设计，激光源采用 LD 抽运的倍频腔采用对称共焦腔结构，实验装置如图 6-10 所示

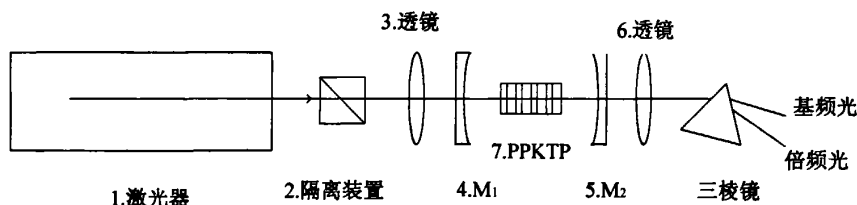


图 6-10 倍频腔倍频实验示意图



1. 全固化Nd: YVO<sub>4</sub>激光器, 1064nm红外激光输出。
2. 为了防止反射的基频光反馈至激光器, 在激光器后设置隔离器。
3. 匹配透镜 (焦距  $f=190\text{mm}$ )
- 4-5. M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>分别为输入耦合透镜和输出耦合透镜, 它们的曲率半径有 $R_1=R_2=R$ , 由于装置限制我们采用的输入耦合镜和输出耦合镜的曲率半径均为 35mm, 输入耦合透镜M<sub>1</sub>对基频光的透过率为 4.9%, 对倍频光的反射率为 99.8%, 输出耦合镜M<sub>2</sub>对基频光的反射率为 99.8%, 对倍频光的透过率为 90%。
6. 准直透镜 (焦距  $f=100\text{mm}$ )
7. PPKTP 晶体两端都镀有对 1064nm 和 532nm 的双色减反膜。

### 6.3.2.1 圆形镜共焦腔的讨论

福克斯和厉鼎毅<sup>[1]</sup>用迭代法对圆形镜共焦腔进行了数值分析, 从结果中可以得知, 模的单程附加位移与腔的非涅耳数 $N$ 无关。当 $N \rightarrow \infty$ 时, 可以通过拉盖尔-高斯近似分析共焦腔模的特征, 共焦腔的自再现模可以有下述拉盖尔-高斯函数描述:

$$v_{mn}(r, \varphi) = C_{mn} \left( \sqrt{2} \frac{r}{w_{os}} \right)^m L_n^m \left( 2 \frac{r^2}{w_{os}^2} \right) e^{-\frac{r^2}{w_{os}^2}} e^{-im\varphi} \quad (6-15)$$

其中  $(r, \varphi)$  —— 镜面上的极坐标;

$C_{mn}$  —— 归一化常数;

$L$  —— 共焦腔长

$w_{os}$  —— 定义为镜面上基膜振幅为中心最大值  $1/e$  的光斑半径。

与  $v_{mn}(r, \varphi)$  相应的本征值为:

$$\gamma_{mn} = e^{i[kL - (m+2n+1)\frac{\pi}{2}]} \quad (6-16)$$

自再现模在腔内一次渡越的总相移为

$$\delta\Phi_{mn} = \arg \frac{1}{\gamma_{mn}} \quad (6-17)$$

由 (6-15) 式得出

$$\delta\Phi_{mn} = -kL + (m+2n+1)\frac{\pi}{2} \quad (6-18)$$

可见, 相对于几何相移  $kL$  而言, 在圆形镜共焦腔中出现了附加的相位超前

$$\Delta\Phi_{mn} = -kL + (m+2n+1)\frac{\pi}{2} \quad (6-19)$$

由 6-19 易于得出圆形镜共焦腔的谐振频率（设介质折射率为 1）

$$\nu_{mq} = \frac{c}{2L} \left[ q + \frac{1}{2}(m+2n+1) \right] \quad (6-20)$$

$$\frac{4L}{\lambda_{mq}} = 2q + (m+2n+1) \quad (6-21)$$

可见，在我们的实验中，倍频腔的共振频率由腔长调节，为了使基频光起振，我们要将倍频腔的共振频率锁定到基波频率上。

### 6.3.2.2 倍频腔腔长设计

为了增加倍频转换效率，需要将基频光紧紧地聚焦在 PPKTP 晶体中，因此存在一聚焦参量  $h(B, \xi)$ 。聚焦参量  $h$  是 G. D. Boyd 和 D. A. Kleinman<sup>[13]</sup> 于 1968 年首次提出，并把它作为衡量腔特性的工具，其表达式为：

$$h = l/\omega_0^2 k_1 = l/2z_f \quad (6-22)$$

式中  $l$ ——为晶体长度， $k$  为基频光的波矢量。

$z_f$ ——谐振腔的共焦参量（基模光斑半径增加到束腰的  $\sqrt{2}$  倍处的位置）

$$z_f^2 = \frac{L(2R-L)}{4} \quad (6-23)$$

$\omega_0$ ——基频光束的束腰半径：

$$\omega_0^4 = \left( \frac{\lambda}{\pi} \right)^2 \frac{L(2R-L)}{4} \quad (6-24)$$

在非临界相位匹配条件下，无走离取  $B=0$ ，如图 6-11 所示，在  $\xi = 2.84$  时为最优优化条件，此时取

$$h(B, \xi) = 1.07 \sim 1 \quad (6-25)$$

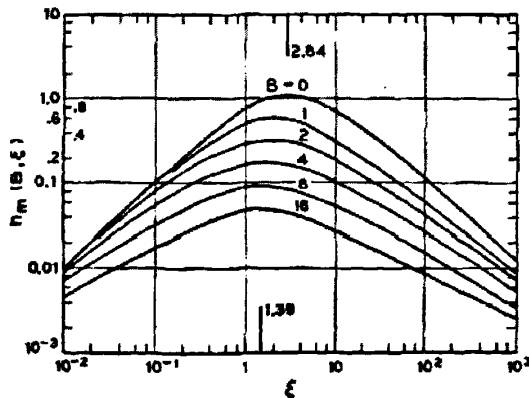


图 6-11  $h(B, \xi)$  与  $\xi$  的对应关系

由公式 (6-24~27), 我们可以得出在耦合镜曲率半径一定的情况下的倍频腔长、束腰半径与晶体长度的关系:

$$L \approx R^2 + \sqrt{R^2 - l^2} \quad (6-26)$$

$$\omega_0^2 = \frac{\lambda l}{\pi 2} \quad (6-27)$$

由公式 (6-27) 我们可以得到如图 6-12 的晶体长度与束腰半径  $\omega_0$  的对应关系。

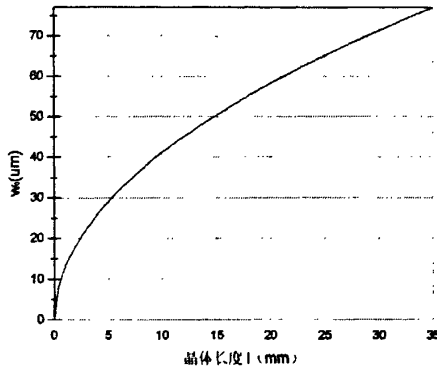


图 6-12 晶体长度与束腰半径  $\omega_0$  的对应关系

由公式 (6-26) 我们可以得到当耦合透镜的曲率半径分别为 35mm 和 200mm 时所对应的晶体长度与腔长的关系。

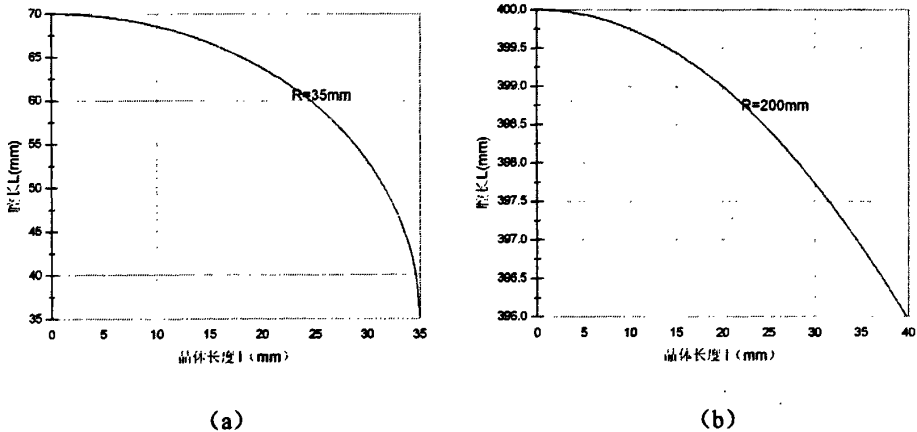


图 6-13 (a) (b) 分别是耦合镜的曲率半径为 35mm 和 200mm 时

所对应的晶体长度与腔长的关系

由图 6-12 图 6-13(a)，当晶体长度  $l=25\text{mm}$  时，在曲率半径为  $200\text{mm}$  的对称共焦腔中，基频光高斯光束腰斑半径约为  $65\ \mu\text{m}$ ，倍频腔腔长约为  $398\text{mm}$ ，过大的腔长使得实际调整过程中，光的衍射损耗过大。因而我们采用短腔设计。

### 6.3.2.3 倍频腔转换效率

倍频腔基波输入耦合镜的透射率是另一个实现高效倍频的重要参数，它要求将基频光全部耦合到倍频腔内，实现倍频腔的阻抗匹配，腔内具有最大的基频光功率密度，下面就阻抗匹配条件以及双色镜  $M_1$  的基频光透过率与倍频转换效率的关系作以下分析：

图 6-14 为谐振腔示意图，其中我们定义  $r_1, t_1$  和  $r_2, t_2$  分别为输入镜  $M_1$  和输出镜  $M_2$  对基频光的透过率和反射率，显然有  $r_1 + t_1 = 1, r_2 + t_2 = 1$ 。  $P_i$  为输入到谐振腔的基频光功率，  $P_r$  为溢出谐振腔的基频光功率，  $P_c$  是基频光在腔内振荡所获的总功率。

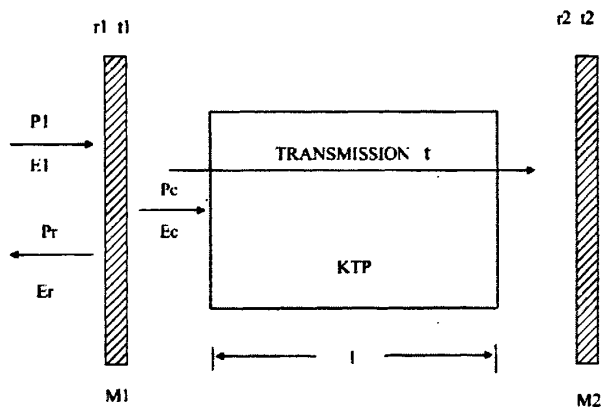


图 6-14 谐振腔示意图

所谓倍频腔的“阻抗匹配”条件，就是要求输入耦合透镜  $M_1$  对基频的透过率等于倍频腔内的总损耗，倍频腔的总损耗包括内腔线性损耗和倍频转换的非线性损耗，内腔线性损耗主要是由倍频晶体的吸收、散射、晶体端面减反膜的剩余反射率、镜面散射及腔镜高反膜达不到完全反射等引起的对基频光的损耗。

我们定义基频光在共焦腔内往返一次的线性损耗率为  $(1-t)$ ，非线性损耗为  $(1-t_{\text{nl}})$ ，基频光在倍频腔内往返一次的总损耗率  $1-r_m$ ，即内腔往返一次基频光

透过率为  $r_m$ ，则有：

$$r_m = t^2 t_{SH}^2 r_2 \quad (6-28)$$

共焦腔的 SHG 转换效率可以从 Ashkin, Boyd 和 Dziedzic (ABD) 理论推导。

$$t_{SH} = 1 - \gamma_{SH} P_C \quad (6-29)$$

其中  $\gamma$  是非线性转换因子，

$$\gamma_{SH} = \left( \frac{2\omega_F^2 d_{eff}^2 k_F}{\pi n_{SH}^2 \epsilon_0 c^3} \right) lh(B, \xi) \quad (6-30)$$

$\xi = l/b = l\lambda/2m_F\omega_0^2$ ，其中  $\omega_0$  是束腰半径

共焦参量  $h(B, \xi) = 1.07$ ，

对于 PPKTP 晶体，在 1064nm 基频光作用下， $\gamma_{SH}$  的理论最大值约为 0.17  $lh(B, \xi)$ ， $l$  的单位为 m。

由谐振腔内  $E_c$  的波动方程我们可以推导得到：

$$\frac{P_C}{P_1} = \frac{t_1}{(1 - \sqrt{r_1 r_m})^2 + 4\sqrt{r_1 r_m} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (6-31)$$

$$\frac{P_r}{P_1} = \frac{(\sqrt{r_1} - \sqrt{r_m})^2 + 4\sqrt{r_1 r_m} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{(1 - \sqrt{r_1 r_m})^2 + 4\sqrt{r_1 r_m} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \quad (6-32)$$

倍频腔基频光起振的情况下， $\sin^2 \frac{\varphi}{2} = 0$ ，因而

$$\frac{P_r}{P_1} = \frac{(\sqrt{r_1} - \sqrt{r_m})^2}{(1 - \sqrt{r_1 r_m})^2} \quad (6-33)$$

由 (6-33) 式可知，当  $M_1$  的反射率  $r_1 = r_m$ ， $P_r = 0$ ，此时  $P_c = P_{cm}$  取最大值。

$$\frac{P_{cm}}{P_1} = \frac{t_1}{(1 - r_1)^2} = \frac{1}{t_1} \quad (6-34)$$

$$\frac{P_{cm}}{P_1} = \frac{1}{1 - r_m} \quad (6-35)$$

同样，可以得到  $P_{cm}$  与  $P_c$  的关系：

$$\frac{P_c}{P_{cm}} = \frac{(1 - r_m)(1 - r_1)}{(1 - \sqrt{r_1 r_m})^2} = \frac{2(1 + \sqrt{r_m})\sigma - (1 - r_m)\sigma^2}{(\sigma\sqrt{r_m} + 1)^2} \quad (6-36)$$

$$\text{其中} \quad \sigma = \frac{1 - \sqrt{r_1}}{1 - \sqrt{r_m}} > 0 \quad (6-37)$$

由于我们采用的 PPKTP 晶体的两端都镀有 1064nm 和 532nm 的减反膜，并设计较小的腔长以减少基频波衍射损耗，且非线性损耗  $1 - t_{SH} \ll 1$ ，基频光在倍频腔内往返一次的总损耗率  $1 - r_m \ll 1$ ，所以输入耦合镜  $M_1$  的透过率  $1 - r_1 \ll 1$ 。

因此我们可以近似得到

$$\sigma \approx \frac{1-r_1}{1-r_m} \quad (6-38)$$

$$\frac{P_c}{P_{cm}} \approx \frac{4\sigma}{(\sigma+1)^2} \quad (6-39)$$

所对应的关系曲线如图 6-15 所示

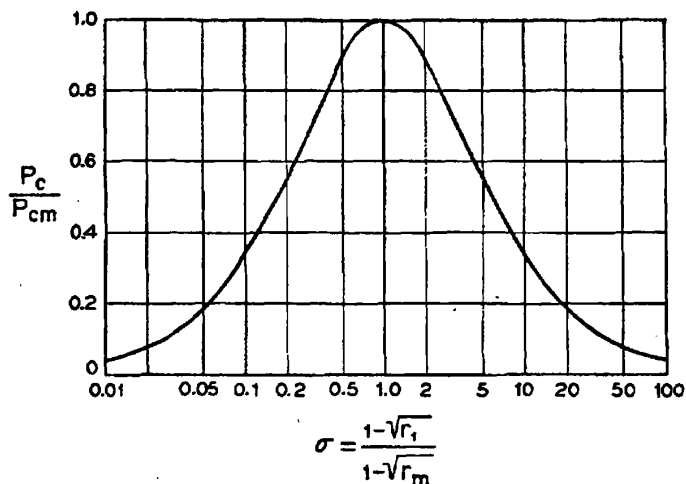


图 6-15  $P_c/P_{cm}$  与  $\sigma$  的对应关系

而从公式 (6-29) 中我们可以看出, 在  $P_c$  达到稳定值之前,  $r_m$  是随  $P_c$  变化的, 这一动态过程也同样反馈给  $P_c$ , 因而最终得到较高的  $P_c$  值不可能达到理论最大值。最终稳定状态下, 输出倍频光的功率可以表示为:

$$P_{SH} = \eta_{SH} P_c = \gamma_{SH} P_c^2 \quad (6-40)$$

倍频转换效率为

$$\eta = P_{SH} / P_1 = \gamma_{SH} P_c^2 / P_1 \quad (6-41)$$

### 6.3.2.4 实验结果

结合以上分析, 在我们的实验中, 基频光在倍频腔内的线性损耗  $t \sim 98.8\%$ , 输出镜  $M_2$  的  $r_2 \sim 99.8\%$  @1064nm。由于镀膜质量的限制, 实际采用的  $M_2$  的透过率为 4.9%。

实验装置和光路中各元件的参数如图 6-10 所示。我们采用曲率半径为 35mm 的耦合透镜, 以扇形光栅 PPKTP 晶体为例, 其长度  $l = 25\text{mm}$  的晶体, 设计倍频腔腔长约为 59mm。

利用 1064nm 的全固态激光器作为泵浦光, 输出 70mW 的 532nm 连续倍频绿光, 倍频转换效率为 8.7%。

## 分析原因和目前存在的问题

- 1、与铌酸锂晶体相比，熔盐法生长的 KTP 晶体的电导率比铌酸锂晶体高 10 个数量级以上，当在晶体上加高压进行极化反转时，由于电流太大，在电压未达到矫顽场电压时，晶体就有可能发生电崩，将严重影响极化反转的实现、质量和精度，因此有必要降低 KTP 晶体的电导率，以便保证 KTP 晶体极化反转质量。目前常采用的铷掺杂生长 KTP 晶体或铷离子交换 KTP 晶体两种方法，要获得高质量周期极化反转的 PPKTP 晶体，都有相当的难度。
- 2、由于熔盐法生长的 KTP 晶体的电导率很高，当在晶体上加高压进行极化反转时，产生的 mA 量级强电流包括极化电流和传导电流，如何控制和区分极化电流尚未很好解决（铌酸锂 LN 晶体只存在极化电流）；KTP 晶体极化反转的理论和制作工艺技术问题尚在探索之中；极化反转条件要求很高，实现的难度很大，国外极化反转的成功率也只有 20%—25%。因此，国内目前仍未见有其他单位研制 PPKTP 的报道。国外 PPKTP 和 PPLN 器件视其尺寸大小售价在 1500-4000 美元/片，国内至今没有产品。
- 3、要获得器件的高转换效率，必须提高制作 PPKTP 的金属掩膜板和光刻工艺的精度及均匀性，小于  $\pm 0.2\mu\text{m}$  的高精度金属掩膜板和光刻工艺需要很高工艺要求，且价格昂贵。
- 4、极化反转高压稳压脉冲电源是晶体极化反转的关键仪器，其稳定性和精度直接影响到样品极化反转质量，自制的新的由任意波形发生器和高压脉冲放大器组成的极化电源在精度和稳定性等方面与国外产品相比有较大的差距，这对晶体极化反转的质量有重要影响。

## 今后进一步研究的建议和设想

- 1、继续对 KTP 晶体的极化反转特性进行深入的理论、实验和工艺研究，彻底解决晶体厚度方向的极化反转贯穿问题，同时增加通光方向的长度，进一步提高转换效率。
- 2、采用新研制出的不掺任何杂质生长的低电导率 KTP 晶体（电导率可降低 3 个数量级以上），深入从理论和实验方面探索其周期极化反转特性。
- 3、对降低熔盐法生长 KTP 晶体电导率的铷离子交换法的各种参数进一步实验和探索，摸索参数，优化条件，进一步提高极化反转质量。
- 4、采用多种腔型进行器件的光学通光实验，例如我们现正在进行的两镜共焦腔的 PPKTP 器件的通光实验，以提高器件的变频转换效率。



## 参考文献

### 第一章

- [1] 彭江得主编,《光电子技术基础》,清华大学出版社,1988年6月第1版,1988年6月第1次印刷
- [2] 钱士雄,王恭明编著,《非线性光学—原理与进展》,复旦大学出版社,2002年10月第1版,2002年11月第2印刷
- [3] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.17, No.4, 1961, pp.118-119
- [4] A. Armstrong, N. Bloembergen, P. S. Pershan, Interactions between light waves in a nonlinear dielectric, *Physics Review*, 1962, Vol.127, No.6, 1918-1939.
- [5] P. A. Franken, J. F. Ward, Optical harmonics and nonlinear phenomena, *Review of Modern Physics*, 1963, Vol.35, No.1, 23-39.
- [6] C. F. Dewey, Jr. and L. O. Hocker, Enhanced nonlinear optical effects in rotationally twinned crystal, *Appl. Phys. Lett.*, 26, 442-444 (1975)
- [7] M. S. Piltch, C. D. Cantrell, and R. C. Sze, Infrared second-harmonic generation in nonbirefringent cadmium telluride, *J. Appl. Phys.*, 47, 3514-3517 (1976)
- [8] M. Okata, K. Takizawa, and S. Ieiri, Second harmonic generation by periodic laminar structure of nonlinear optical crystal, *Opt. Commun.*, 18, 331-334 (1976)
- [9] Xu Bin, Min Nai-ben, Experimental observation of bistability and instability in a two-dimensional nonlinear optical superlattice, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 3959-3962 (1993)
- [10] Lu Yan-lin, Mao Lun, Min Nan-ben, Green and violet light generation in  $\text{LiNbO}_3$  optical superlattice through quasiphase matching, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 3092-3094 (1994)
- [11] Lu Yan-lin, Mao Lun, Min Nan-ben, Blue-light generation by frequency doubling of an 810-nm cw GaAlAs diode laser in a quasi-phase-matched  $\text{LiNbO}_3$  crystal, *Opt. Lett.*, 19, 1037-1039 (1994)
- [12] Zhu Shi-ning, Zhu Yong-yuan, Qin Yi-qiang, et al., Experimental realization of second harmonic generation in a Fibonacci optical superlattice of  $\text{LiTaO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.* 78, 2725-2755 (1997)
- [13] Lu Ya-lin, Lu Yan-qing, Zheng Jian-jun, et al., Efficient continuous wave blue light generation in optical superlattice  $\text{LiNbO}_3$  by direct frequency doubling a 978

- nm InGaAs diode laser, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1660-1662 (1996)
- [14] Lu Ya-lin, Lu Yan-qing, Zheng Jian-jun, et al., Growth of optical superlattice LiNbO<sub>3</sub> with different modulating periods and its applications in second-harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2781-2783 (1996)
- [15] Lu Ya-lin, Lu Yan-qing, Cheng Xiang-fei, et al., Formation mechanism for ferroelectric domain structures in a LiNbO<sub>3</sub> optical superlattice, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 21 3155-3175 (1996)
- [16] Zhu Yong-yuan, Hong Jing-fen, Zhu Shi-ning, et al., Fabrication of periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub>, *Ferroelectrics*, 197, 59-62 (1997)
- [17] M. Roth, N. Angert, M. Tseitlin, Growth-dependent properties of KTP crystals and PPKTP structures, *Journal of Materials Science: Materials in electronics*, 12, 429-436, (2001)
- [18] M. Yamada, N. Yada, M. Saitoh, et al., First-order quasi-phased matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide periodically poled by applying an external field for efficient field blue second-harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 435-436 (1993)
- [19] R. G. Batchko, V. Y. Shur, M. M. Fejer, et al., Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain pattern and efficient blue light generation, *Appl. Phys. Lett.*, 75(12), 1673-1675 (1999)
- [20] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, et al., Quasi-phase-matched second harmonic generation :tuning and tolerances, *IEEE J. Quantum Electronics*, 28(11), 2631-2654 (1992)
- [21] M. H. Chou, I. Brener, M. M. Fejer, et al., 1.5- $\mu$ m-band wavelength conversion based on difference-frequency generation in LiNbO<sub>3</sub> waveguides, *IEEE Photo. Tech. Lett.*, 11(6), 653-655, (1999)
- [22] I. Brener, M. H. Chou, E. Chaban, Polarization-insensitive wavelength converter based on cascaded second-order nonlinearities in LiNbO<sub>3</sub> waveguides, *Electronics Letters*, 36(1), 66-67 (2000)
- [23] M. H. Chou, I. Brener, G. Lenz, et al., Efficient wide-band and tunable midspan spectral inverter using cascaded nonlinearities in LiNbO waveguides, *IEEE photo. Tech. Lett.* 12(1) 82-84 (2000)
- [24] K. R. Parameswaran, M. Fujimura, M.H. Chou, et al., Low-power all-optical gate on sum frequency mixing in APE waveguide in PPLN, *IEEE Photo. Tech. Lett.*, 12(6), 654-656 (2000)
- [25] A. M. Schober, G. Imeshev, and M. M. Fejer, Tunable-chirp pulse compression in

- quasi-phase-matched second-harmonic generation, *Opt. Lett.*, 27(13), 1129-1131 (2002)
- [26] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, et al., Multigrating quasiphaes-matched optical parametric oscillator in periodically poled lithium niobate, *Opt. Lett.* 21, 591-593 (1996)
- [27] G. Imeshev, M. A. Arbore, S. Kasriel, and M. M. Fejer, Pulse shaping and compression by second-harmonic generation with quasi-phase-matching gratings in the presence of arbitrary dispersion, *J. Opt. Soc. Am. B.*, 17(8), 1420-1437 (2000)
- [28] Joong Hyun Kim and Choon Sup Yoon, Domain switching characteristics and fabrication of periodically poled potassium niobate for second-harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.* 81(18), 3332-3334 (2002)
- [29] H. Karlsson, M. Olson, G. Arvidsson, F. Laurell, et al., Nanosecond optical parametric oscillator based on large-aperture periodically poled RbTiOAsO<sub>4</sub>, *Optics Lett.* 24, 330 (1999)
- [30] Zhang Zhiyuan, Zhu Yongyuan, Hong Jingfen, Zhu Shining, Min Naiben, Domain inversion by Li<sub>2</sub>O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub>, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 153(1), 275-279 (1996)
- [31] Yuping Chen, Xianfeng Chen, Shengwu Xie, Polarization dependence of quasi-phase-matched second-harmonix generation in bulk periodically poled LiNbO<sub>3</sub>, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 4, 324-328 (2002)
- [32] Zeng Xianglong, Chen Xianfeng, Wu fei, Chen Yuping, et al., Second-harmonic generation with broadened flattop bandwidth in aperiodic domain-inverted gratings, *Opt. Comm.* 204, 407-411 (2002)
- [33] Xianglong Zeng, Xianfeng Chen, Yuping Chen, Yuxing Xia, Yingli Chen, Observation of all-optical wavelength conversion based on cascaded effect in periodically poled lithium niobate waveguide, *Optics & Laser Techn.* 35, 187-190 (2003)
- [34] Q. chen and W. P. Risk, Periodic pling of KTiOPO<sub>4</sub> using an applied electric field. *Electron. Lett.*, 30, 1516-1517 (1994)
- [35] V. Pasiskevivius, S. Wang, J. A. Tellefsen, F. Laurell, H. Karlsson, Efficient Nd: YAG laser frequency doubling with periodically poled KTP, *Appl. Optics*, 37, 7116 (1998)

- [36] M. Pierrou, F. Laurell, H. Karlsson, T. Kellner, C. Czeranowsky, Generation of 740 mW of blue light by intra-cavity frequency doubling with a first-order quasi-phase-matched  $\text{KTiOPO}_4$  crystal, *Opt. Lett.*, 24, 205-207 (1999)
- [37] J. Hellström, V. Pasiskevicius, F. Laurell, and H. Karlsson, Efficient nanosecond optical parametric oscillators based on periodically poled KTP, emitting in the 1.8-2.5 $\mu\text{m}$  spectral region. *Opt. Lett.*, 24, 1233-1235 (1999)
- [38] J. Hellström, V. Pasiskevicius, H. Karlsson, and F. Laurell, High-power optical parametric oscillation in large-aperture periodically poled  $\text{KTiOPO}_4$ , *Opt. Lett.*, 25, 174-176 (2000)
- [39] G. T. Kenndy, D. T. Reid, A. Miller, M. Ebrahimzadeh, H. Karlsson, Near-to mid-infrared picosecond optical parametric oscillator based on periodically poled  $\text{RbTiOAsO}_4$ , *Optics Lett.*, 23, 503 (1998)
- [40] A. Piskarskas, V. Smilgevicius, A. Stabinis, V. Jarutis, V. Pasiskevicius, S. Wang, J. Tellefsen, F. Laurell, Noncollinear second-harmonic generation in periodically poled  $\text{KTiOPO}_4$  excited by the Bessel beam, *Optics Letters*, v 24, 1053-1055, (1999)
- [41] V. Pasiskevicius, S. Holmgren, S. Wang, F. Laurell, Simultaneous UV generation with two orthogonal polarization states in periodically poled KTP, *Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO - Technical Digest*, 381-382 (2002)
- [42] V. Pasiskevicius, Ingo Freitag, H. Karlsson, J. Hellstrom, F. Laurell, Low-threshold mid-infrared optical parametric oscillation in periodically poled  $\text{KTiOPO}_4$ , *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 3928, 2-8 (2000)
- [43] S. Spiekermann, H. Karlsson, F. Laurell, I. Freitag, Tunable single-frequency radiation in orange spectral region, *Electronics Letters*, 36, 543-545 (2000)
- [44] M. Peltz, U. Bäder, A. Borsutzky, H. Karlsson et al., Optical parametric oscillators for high pulse energy and high average power operation based on large aperture periodically poled KTP and RTA, *Appl. Phys. B*, 73, 663-670 (2001)
- [45] G. Rosenman, A. Skliar, Y. Finding, et al. Periodically poled  $\text{KTiAsO}_4$  crystals for optical parametric oscillation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, L49-L52 (2000)
- [46] Rosenman, A. Skliar, I. Lareah, N. Angert, M. Tseitlin, M. Roth, Observation of ferroelectric domain structure by secondary-electron microscopy in as-grown  $\text{KTiOPO}_4$  crystal, *Phys. Rev. B*, 6222-6226 (1996)

- [47] K. Fradkin, A. Arie, A. Skliar, and G. Rosenman, Tunable midinfrared source by difference frequency generation in bulk periodically poled KTiOPO<sub>4</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 74, 914-916 (1999)
- [48] G. Rosenman, A. Skliar, M. Oron, and M. Katz, Polarization reversal in KTiOPO<sub>4</sub> crystal, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30, 177-182 (1997)
- [49] A. Arie, G. Rosenman, A. Korenfeld, et al., Efficient resonant frequency doubling of a cw Nd: YAG laser in bulk periodically poled KTiOPO<sub>4</sub>, *Optics Letters*, 23, 28-30 (1998)
- [50] A. Arie, G. Rosenman, V. Mahal, et al., Green and ultraviolet quasi-phase-matched second harmonic generation in bulk periodically poled KTiOPO<sub>4</sub>, *Optics communications*, 142, 265-268 (1997)
- [51] V. Pasiskevicius, S. Wang, J. A. Tellefsen, F. Laurell, H. Karlsson, Efficient Nd: YAG laser frequency doubling with periodically poled KTP, *Appl. Optics*, 37, 7116 (1998)
- [52] M. Pierrou, F. Laurell, H. Karlsson, T. Kellner, C. Czeranowsky, Generation of 740 mW of blue light by intra-cavity frequency doubling with a first-order quasi-phase-matched KTiOPO<sub>4</sub> crystal, *Opt. Lett.*, 24, 205-207 (1999)
- [53] J. Hellström, V. Pasiskevicius, F. Laurell, and H. Karlsson, Efficient nanosecond optical parametric oscillators based on periodically poled KTP, emitting in the 1.8-2.5 $\mu$ m spectral region. *Opt. Lett.*, 24, 1233-1235 (1999)
- [54] P. A. Champert, S. V. Popov, A. V. Avdokhin, J. R. Taylor, Sum frequency generation of synchronously-seeded, high-power Yb and Er fiber amplifiers in periodically poled KTP, *Applied Physics Letters*, 81, 3732-3734 (2002)
- [55] P. A. Champert, S. V. Popov, J. R. Taylor, Highly efficient, variable pulse format, 770-nm source based on powerful seeded fiber amplifier and second-harmonic generation in periodically poled KTP, Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, *CLEO - Technical Digest*, 424-425 (2000)
- [56] P. A. Champert, S. V. Popov, M. A. Solodyankin, J. R. Taylor, 1.4-W red generation by frequency mixing of seeded Yb and Er fiber amplifiers, *IEEE Photonics Technology Letters*, 14, 1680-1682 (2002)
- [57] S.V. Popov, S. V. Chernikov, J.R. Taylor, 6-W average power green light generation using high power ytterbium fiber amplifier and periodically poled KTP, *Optics communication*, 174, 231-234 (2000)
- [58] P. C. Reeves-Hall, P. A. Champert, S.V. Popov, et al., Visible, duration-bandwidth

- tunable source based on adiabatic Raman compression and frequency upconversion, *Optics Communication*, 193, 283-288 (2001)
- [59] 8.3W Average power, diffraction limited beam quality in the near-infrared: quasi-CW, narrow line, 772nm source based in SHG of seeded EDFA in PPKTP,
- [60] G. Marcus, A. Zigler,; A. Englander,; et al, Generation of ultrawide-band chirped sources in the infrared through parametric interactions in periodically poled crystals, *Applied Physics Letters*, 82, 164-166 (2003)
- [61] R. Le target, J.-J. Zondy, P. Lemonde et al, 75% Efficiency blue generation from an intracavity PPKTP frequency doubler, *Optics Communications* 247(2005) 471-481
- [62] J. Hellström, V. Pasiskevicius, F. Laurell, and H. Karlsson, Efficient nanosecond optical parametric oscillators based on periodically poled KTP, emitting in the 1.8-2.5 $\mu\text{m}$  spectral region. *Opt. Lett.*, 24, 1233-1235 (1999)
- [63] J. Hellström, V. Pasiskevicius, H. Karlsson, and F. Laurell, High-power optical parametric oscillation in large-aperture periodically poled KTiOPO<sub>4</sub>, *Opt. Lett.*, 25, 174-176 (2000)
- [64] M. Peltz, U. Bäder, A. Borsutzky, H. Karlsson et al., Optical parametric oscillators for high pulse energy and high average power operation based on large aperture periodically poled KTP and RTA, *Appl. Phys. B*, 73, 663-670 (2001)
- [65] Shigenari Suzuki, Hidehiro Yonezawa, Fumihiko Kannari et al, 7Db quadrature squeezing at 860 nm with periodically poled KTiOPO<sub>4</sub>, *applied physics letters* 89, 061116 (2006)
- [66] M. Tiihonen, V. Pasiskevicius, and F. Laurell, Broadly tunable picosecond narrowband pulses in a periodically-poled KTiOPO<sub>4</sub> parametric amplifier, *optics express*, 14(19), 8728-8730 (2006)
- [67] C. Canalias, Domain Engineering in KTiOPO<sub>4</sub>, 博士论文, 瑞典皇家理工大学, 2005

## 第二章

- [1] G.D. Boyd, D.A. Kleinman, Parametric Interaction of focused Gaussian Light Beams, *Journal of Applied Physics*, 1968, 39(8), 3597-3639
- [2] T. Y. Fan, C. E. Huang, B. Q. Hu, R. C. Eckardt, et al., Second harmonic generation and accurate index of refraction measurements in flux-grown KTiOPO<sub>4</sub>, *Applied Optics*, 1987, 26(12), 2390-2394

- [3] S. Wang, V. Pasiskevicius, J. Hellström, F. Laurell, H. Karlsson, First-order type II quasi-phase-matched UV generation in periodically poled KTP, *Opt. Lett.* 24, 978-980 (1999)
- [4] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt et al.. Quasi-phase-matched second harmonic generation: Tuning and tolerances [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1992, 28(11):2631~2654
- [5] J. D. Bierlein and H. Vanherzeele, Potassium titanyl phosphate: properties and new applications, *J. Opt. Soc. Am. B* 6, (1989) 622-625
- [6] W. Wiechmann, S. Kubota, T. Fukui, and H. Masuda, "Refractive-index temperature derivatives of potassium titanyl phosphate," *Opt. Lett.* 18, (1993) 1208-1210
- [7] A. Yariv, *Quantum Electronics*, American Journal of Physics, Volume 36, Issue 2, 1968, pp. 168-169
- [8] S. D. Butterworth, S. Girard, and D. C. Hanna, "High-power, broadly tunable all-solid-state synchronously pumped lithium triborate optical parametric oscillator," *J. Opt. Soc. Am. B* 12, (1995) 2158-2160
- [9] SA .A.khmanov, VA Vysloukh, and AS Chirkin, *Optics of Femtosecond Laser Pulses* American Institute of Physics, New York, 1992, 151-155
- [10] D. H. Auston and K. B. Eiseenthal, "Ultrafast Phenomena IV", Springer, Berlin (1984).
- [11] J. y. Zhang, J. Y. Huang, H. Wang, K. S. Wong, and G. K. Wong, Second-harmonic generation from regeneratively amplified femtosecond laser pulses in BBO and LBO crystals , *J. Opt. Soc. Am. B* 15, (1998)200-209
- [12]J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, Interactions [13]between light waves in a nonlinear dielectric, *Phys. Rev.*, Vol.127, No.6, [14], 1918-1939(1962)
- [15]P.A.Franken, J.F.Ward, *Optical harmonics and nonlinear phenomena*, Review of Modern Physics, Vol.35, No.1, 23-39(1963)
- [16]姚建铨, 非线性光学频率变换及准相位匹配技术, *人工晶体学报*, Vol.31, No.3, Jun,201-207(2002)
- [17]李翰如编著, *电介质物理导论*, 成都科技大学出版社, 1990年6月第一版
- [18]Martin M. Fejer , G. A. Magel , Dieter H. Jundt, Robert L. Byer , *Quasi-Phase-Matching Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances*, *IEEE,J. Quantum Electron.*, Vol.28, No.11, Nov, 2631-2653(1992)

## 第三章

- [1] P F Bordui, and M M Fejer, Inorganic Crystals for Nonlinear Optical Frequency Conversion, Annual Review of Materials Science, Vol. 23: 1993, 321-379
- [2] A. Rauber, "Current topics in materials science", ed. E. Kaldis, Amsterdam, North Holland, (1978)
- [3] K. Mizuuchi and K. Yamamoto, "Generation of 340-nm light by frequency doubling of a laser diode in bulk periodically poled LiTaO<sub>3</sub>," Opt. Lett. 21(2), 107-110 (1996)
- [4] K. Mizuuchi and K. Yamamoto, Generation of ultraviolet light by frequency doubling of a red laser diode in a first-order periodically poled bulk LiTaO<sub>3</sub>, Applied Physics Letters 1997. Volume 70, Issue 10, pp. 1201-1203
- [5] Atsuko Kuroda and Sunao Kurimura, Domain inversion in ferroelectric MgO:LiNbO<sub>3</sub> by applying electric fields, Applied Physics Letters -- September 9, 1996 -- Volume 69, Issue 11, pp. 1565-1567
- [6] Kenji Kitamura and Yasunori Furukawa, Crystal growth and low coercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO<sub>3</sub>, Applied Physics Letters -- November 23, 1998 -- Volume 73, Issue 21, pp. 3073-3075
- [7] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S, et al. Photorefraction in LiNbO<sub>3</sub> as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 2494-2496
- [8] M. Nakamura, S. Takekawa, K. Terabe, K. Kitamura, T. Usami, K. Nakamura, H. Ito, and Y. Furukawa, "Near-stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> for bulk quasi-phase-matched devices," Ferroelectrics, vol. 273, pp. 199-204, 2002.
- [9] N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima and S. Kimura, J. Solid State. Chemistry 118, 148 (1995).
- [10] J. Hirohashi, K. Yamada, H. Kamio, and S. Shichijyo, "Embryonic Nucleation Method for Fabrication of Uniform Periodically Poled Structures in Potassium Niobate for Wavelength Conversion Devices," Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 43, 559 (2004).
- [11] Ivan Biaggio, P. Kerkoc, L.-S. Wu, Refractive indices of orthorhombic KNbO<sub>3</sub>. II. Phase-matching configurations for nonlinear-optical interactions, J. Opt. Soc. Am. B 9, 507- (1992)
- [12] J.-P. Meyn, M. E. Klein, D. Woll, R. Wallenstein, Periodically poled potassium niobate for second-harmonic generation at 463nm, Optics Letters, Vol. 24, Issue



- 16, pp. 1154-1156
- [13] J. D. Bierlein and H. Vanherzeele, "Potassium titanyl phosphate: properties and new applications," *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 622- (1989)
- [14] F. Laurell, "Periodically poled materials for miniature light sources," *Opt. Mater.* 11, 235-244 (1999).
- [15] Y. Wang, V. Petrov, Y. J. Ding, and Y. Zheng Ultrafast generation of blue light by efficient second-harmonic generation in periodically-poled bulk and waveguide potassium titanyl phosphate, *Applied Physics Letters* -- August 17, 1998 -- Volume 73, Issue 7, pp. 873-875
- [16] J. C. Jacco, G. M. Loiacono. M. Jaso, G. Mizell, and B. Greenberg. "Flux growth and properties of  $\text{KTiOPO}_4$ ," *J. Cryst. Growth*, vol. 70, pp. 484-488. 1984.
- [17] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, and T. E. Gier,  $\text{KxRb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$ : A new nonlinear optical material, *Journal of Applied Physics* -- November 1976 -- Volume 47, Issue 11, pp. 4980-4985
- [18] J. C. Jacco, G. M. Loiacono. M. Jaso, G. Mizell, and B. Greenberg. "Flux growth and properties of  $\text{KTiOPO}_4$ ," *J. Cryst. Growth*, vol. 70, pp. 484-488. 1984
- [19] K. Iliev, P. Peshev, V. Nikolov and I. Koseva "Physicochemical properties of high-temperature solutions of the  $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  system suitable for the growth of  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) single crystals" *J. Cryst. Growth* 100 (1990) 219
- [20] Zhang Kecong and Wang Ximin, Structure sensitivity properties of KTP-type crystals, *Chinese Science Bulletin*, 46, 2028-2023 (2001)
- [21] G. Rosenman, A. Skliar, D. Eger, M. Oron and M. Katz, Low temperature periodic electrical poling of flux-grown  $\text{KTiOPO}_4$ , *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3650-3652 (1998)
- [22] T. Y. Fan, C. E. Huang, B. Q. Hu, R. C. Eckardt, et al., Second harmonic generation and accurate index of refraction measurements in flux-grown  $\text{KTiOPO}_4$ , *Appl. Opt.*, 26, 2390-2394 (1987)
- [23] D. L. Fenimore, K. L. Schpler, D. Zelmon, et al., Rubidium titanyl arsenate difference-frequency generation and validation of new Sellmeier coefficients, *J. Opt. Soc. Am. B*, 13, 1935-1940 (1996)
- [24] K. Fradkin, A. Arie, A. Skliar, G. Rosenman, Tunable midinfrared source by difference frequency generation in bulk periodically poled  $\text{KTiOPO}_4$ , *Appl. Phys. Lett.*, 74, 914-916 (1999)
- [25] K. Kato, E. Takaoka, Sellmeier and thermo optic dispersion formulas for KTP,

- Applied Optics, 41, 5040-5044 (2002).
- [26] T. Y. Fan, C. E. Huang, B. Q. Hu, R. C. Eckardt, et al., Second harmonic generation and accurate index of refraction measurements in flux-grown  $\text{KTiOPO}_4$ , Appl. Opt., 26, 2390-2394 (1987)
- [27] D. L. Fenimore, K. L. Schpler, D. Zelmon, et al., Rubidium titanyl arsenate difference-frequency generation and validation of new Sellmeier coefficients, J. Opt. Soc. Am. B, 13, 1935-1940 (1996)
- [28] K. Fradkin, A. Arie, A. Skliar, G. Rosenman, Tunable midinfrared source by difference frequency generation in bulk periodically poled  $\text{KTiOPO}_4$ , Appl. Phys. Lett., 74, 914-916 (1999)
- [29] K. Kato, E. Takaoka, Sellmeier and thermo optic dispersion formulas for KTP, Applied Optics, 41, 5040-5044 (2002).
- [30] W. Wiechmann, S. Kubota, T. Fukui, et al., Refractive-index temperature derivatives of potassium titanyl phosphate, Optics Lett., 18, 1208-1210 (1993)
- [31] B. Boulanger, J. -P. Fève, Y. Guillien, Thermo-optical effect and saturation of nonlinear absorption induced by gray tracking in a 532-nm pumped KTP optical parametric oscillator” Optics Letters, 25, 484-486 (2000).
- [32] G. M. Loiacono and R. A. Stolzenberger, Observation of complex domain wall in  $\text{KTiOPO}_4$ , Appl. Phys. Lett., 1988, 53(16), 1498-1502
- [33][24] L. K. Cheng, L. T. Cheng, J. D. Bierlein et al., Blue light generation using bulksingle crystals of niobate-doped  $\text{KTiOPO}_4$ , Appl. Phys. Lett., 1994, 62(1), 10,
- [34] J. D. Bierlein and C. B. Arweiler, Electro-optic and dielectric properties of  $\text{KTiOPO}_4$ , Applied Physics Letters -- October 13, 1986 -- Volume 49, Issue 15, pp. 917-919
- [35] G. Hansson, H. Karlsson, S. Wang, F. Laurell, Transmission Measurements in KTP and Isomorphous Compounds, Applied Optics, 39(27), 5058-5069

#### 第四章

- [1] G. D. Miller, Periodically poled lithium niobate: modeling, fabrication and nonlinear-optical performance, PhD thesis, Stanford University (1998)
- [2] C. Canalias, Domain Engineering in  $\text{KTiOPO}_4$ , 博士论文, 瑞典皇家理工大学, 2005
- [3] D. Natali and M. Sampietro, “Field-dependent mobility from space-charge-

- limited current--voltage curves," J. Appl. Phys. 92, 5310 (2002).
- [4] H. C. F. Martens\*, W. F. Pasveer, and H. B. Brom, Crossover from space-charge-limited to recombination-limited transport in polymer light-emitting diodes, Phys. Rev. B 63, 125328-125335 (2001)
- [5] C.Canalias, Domain Engineering in KTiOPO<sub>4</sub>, 博士论文, 瑞典皇家理工大学, 2005
- [6] 揣锦华.面向对象程序设计与 VC++ 实践[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2005
- [7] 潘琢金 施国君.C8051FXXX 高速 SOC 单片机原理及应用[M].北京: 北京航空航天大学出版社, 2002
- [8] 童长飞.C8051F 系列单片机开发与 C 语言编程[M].北京: 北京航空航天大学出版社,2005
- [9] C. Canalias, J. Hirohashi, V. Pasiskevicius, F. Laurell, Polarization-switching characteristics of flux-grown KTiOPO<sub>4</sub> and RbTiOPO<sub>4</sub> at room temperature, Journal of Applied Physics, 2005, 97, 124105(9pages)
- [10] G. Rosenman, et al., Domain broadening in quasi-phase-matched nonlinear optical devices, Appl. Phys. Lett. 1998, 73(7), 865-867
- [11] H. Karlsson, Fabrication of Periodically poled crystals from the KTP family and their applications in nonlinear optics, 博士论文, 瑞典皇家理工大学, 1999
- [12] V. D. Kugei, G. Rosenman, N. Angert, et al., Domain inversion in KTiOPO<sub>4</sub> near the Curie point, Journal of applied physics, 1994, 76(8), 4823~4826
- [13] P. E. Powers, T. J. Kulp. and S. E. Bisson, Continuous tuning of a continuous-wave periodically poled lithium niobate optical parametric oscillator by ues of a fan-out grating design, Opt. Lett., 23, 159-161 (1998)
- [14] Jonas Hellström, Nanosecond optical parametric oscillators and amplifiers based on periodically poled KTiOPO<sub>4</sub>, PhD thesis, The Royal Institute of Technology, Sweden, 2001.
- [15] J. D. Beirlein and F. Ahmed, Observation and poling of ferroelectric domains in KTiOPO<sub>4</sub>, Appl. Phys. Lett., 51, 1322-1324 (1987)
- [16] F. Laurell, M. G. Roefols, M. Bindloss, et al., Detection of ferroelectric domain reversal in KTiOPO<sub>4</sub> waveguides, J. Appl. Phys., 71, 4664-4670 (1992)

## 第五章

- [1] Rolf Landauer, Electrostatic Considerations in BaTiO<sub>3</sub> Domain Formation during

- Polarization Reversal, *Journal of Applied Physics* -- February 1957 -- Volume 28, Issue 2, pp. 227-234
- [2] W. J. Merz, Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> Single Crystals, *Phys. Rev.* 95, 690 - 698 (1954)
- [3] C. Canalias, Domain Engineering in KTiOPO<sub>4</sub>, 博士论文, 瑞典皇家理工大学, 2005
- [4] C. Canalias, S. Wang, V. Pasiskevicius, and F. Laurell, Nucleation and growth of periodic domains during electric field poling in flux-grown KTiOPO<sub>4</sub> observed by atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88, 032905 (2006)
- [5] P. Urenski, M. Molotskii, and G. Rosenman, Bulk ferroelectric domain nucleation in KTiOPO<sub>4</sub> crystals, *Applied Physics Letters* -- October 29, 2001 -- Volume 79, Issue 18, pp. 2964-2966
- [6] K. Kato, Parametric Oscillation at 3.2  $\mu\text{m}$  in KTP Pumped at 1.064  $\mu\text{m}$ , *IEEE J. Q. E.*, 1991, 27(5), 1137
- [7] G. Rosenman, A. Skliar, D. Eger, et al. Low temperature periodic electrical poling of flux-grown KTiOPO<sub>4</sub> and isomorphous crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73:3650-3652
- [8] G. Rosenman, et al., Domain broadening in quasi-phase-matched nonlinear optical devices, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73(7), 865-867
- [9] G. Rosenman, A. Skliar, M. Oron, M. Katz, Polarization reversal in KTiOPO<sub>4</sub> crystals, *Appl. Phys.* 1997, 30, 277-282
- [10] 石顺祥, 张海兴, 刘劲松, 物理光学与应用光学, 西安电子科技大学出版社, 2000
- [11] 周炳琨, 高以智等, 激光原理, 国防工业出版社, 2000
- [12] 石顺祥, 张海兴, 刘劲松, 物理光学与应用光学, 西安电子科技大学出版社, 2000

## 第六章

- [1] K. Kato, E. Takaoka, Sellmeier and thermo optic dispersion formulas for KTP, *Applied Optics*, 41, 5040-5044 (2002)
- [2] K. Kato., Parametric oscillation at 3.2  $\mu\text{m}$  in KTP pumped at 1.064  $\mu\text{m}$ , *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 27, 1137-1140 (1991)
- [3] D. Eger, M. Oron, M. Katz, A. Reizman, G. Rosenman and A. Skliar, Quasi-phase-matched waveguides in electric field poled flux grown KTiOPO<sub>4</sub>, *Electronics Letters*, 33, 1548-1550, (1997)

- [4] G.D.Boyd,D.A.Kleinman,Parametric Interaction of focused Gaussian Light Beams, Journal of Applied Physics,1968,39(8),3597-3639
- [5] J.K.William,C.D.Nabors,L.B.Robert,Efficient Second Harmonic Generation of a Diode-Laser-Pumped CW Nd:YAG Laser Using Monolithic MgO:LiNbO<sub>3</sub> External Resonant Cavities,IEEE J.Q.E.,1988,24(6),913-919
- [6] A.Ashkin,G.D.Boyd,J.M.Dziendzic,Resonant Optical Second Harmonic Generation and Mixing,IEEE J.Q.E.,1966,2(6),109-124
- [7] J. D. Beirlein and F. Ahmed, Observation and poling of ferroelectric domains in KTiOPO<sub>4</sub>, Appl. Phys. Lett., 51, 1322-1324 (1987)

## 发表论文和参加科研情况说明

### 发表的论文:

- (1) 付伟佳, 于建, 康玉琢, 倪文俊, 陈亚南, 桑梅, 李世忱, 准相位匹配 PPKTP 晶体连续倍频 13mW 绿光输出, 光学学报, 2007, 27 (6)
- (2) 付伟佳, 于建, 张瑞峰, 倪文俊, 康玉琢, 陈亚南, 桑梅, 李世忱, 一种新任意波形高压电源在 PPKTP 晶体研制中的应用研究, 科学技术与工程, 2007, 7 (4): 437-440
- (3) 任铁雄, 于建, 桑梅, 付伟佳, 倪文俊, 康玉琢, 李世忱, 胡永岚, 师瑞泽, 利用电光效应实现 PPKTP 制作过程的实时监控, 光学学报, 2006, 26 (10): 1554-1558 (EI - 064910289785)
- (4) 桑梅, 于建, 任铁雄, 倪文俊, 付伟佳, 李世忱, 胡永岚, 师瑞泽, 准相位匹配 PPKTP 极化反转的监测, 天津大学学报, 2006, 第 39 卷增刊: 164-167
- (5) 康玉琢, 于建, 倪文俊, 付伟佳, 陈亚南, 桑梅, 李世忱, 快速响应高压电源在 KTP 晶体极化反转中的应用研究, 人工晶体学报, 2007, 36(1)
- (6) 陈亚南, 于建, 倪文俊, 康玉琢, 付伟佳, 桑梅, 李世忱, 用于 KTP 晶体极化反转的高压脉冲电源的研究, 科学技术与工程, 2007, 7 (6): 3133-3136
- (7) 付伟佳, 于建, 倪文俊, 康玉琢, 任铁雄, 桑梅, 李世忱, PPKTP 晶体畴反转的监控技术研究, 2006 年全国光学大会, 口头报告, 2006 年 9 月, 广州
- (8) 康玉琢, 于建, 纪磊, 倪文俊, 付伟佳, 桑梅, 李世忱, 铌酸锂晶体周期极化反转电极结构的优化, 2006 年全国光学大会, 口头报告, 2006 年 9 月, 广州

### 参与的科研项目:

国家自然科学基金: 批准号: 60377018, “KTP 晶体的周期极化特性研究”。

## 致 谢

本论文的工作是在我的导师于建教授的悉心指导下完成的，她严谨细致、一丝不苟的作风一直是我工作、学习中的榜样，她循循善诱的教导和不拘一格的思路给予我无尽的启迪。于老师不仅授我以文，而且教我做人之道，虽历时三载，却给以终生受益无穷之收获。于老师更给予了我母亲般的关爱，让远离家乡求学在外的我感受到了家一般的温暖，这种感激之情是无法用言语表达的。

感谢我的倪文俊老师，这篇论文的每个实验细节和每个数据，都离不开您在电路方面的悉心指导。是您让我认识了电子世界的神奇和美丽，而您开朗的个性和宽容的态度，更是让我终身难忘。

桑老师多次询问研究进程，并为我指点迷津，帮助我开拓研究思路，精心点拨、热忱鼓励。您如春风般的微笑帮助我能够很快的融入我们的实验室。在此向桑老师老师表示衷心的感谢。

感谢张瑞峰老师孜孜不倦的教导，带领我在电源的设计上一步一个脚印的走下来，您乐观的精神以及广博的知识，让我懂得了工作是快乐的源泉，踏踏实实的积累才是成功的原动力。

感谢李世忱老师、赵玉强老师、杨天新老师、向望华老师、张贵忠老师、葛春风老师等对我的教育培养。感谢郭青老师的悉心帮助，也要感谢所有给予我的学习与研究细心指导的老师们，在此，我要向诸位老师深深地鞠上一躬。

感谢我已经回国工作的朝鲜籍师兄任铁雄硕士，感谢实验室的康玉琢硕士生的帮助和包容，感谢陈亚南硕士生以及陈龙硕士生对我的支持和鼓励，我的每一点进步都离不开你们的热心鼓励和全力支持。

感谢我的室友们，从遥远的家来到这个陌生的城市里，是你们和我共同维系着彼此之间姐妹般的感情，维系着寝室那份家的融洽。感谢研究生期间所有帮助过的同学朋友们，与大家相处的点点滴滴我都会铭记在心。

本科毕业三年了，仿佛就在昨天。本科四年的挚友们仍默默关注着异地求学的我，如今各奔前程，大家珍重。但愿大家平平安安，快快乐乐，顺顺利利，开开心心。我们在一起的日子，我会记一辈子的。

感谢我的爸爸妈妈，焉得谖草，言树之背，养育之恩，无以回报，你们永远健康快乐是我最大的心愿。

还有时时刻刻牵挂着我的亲人们。每一个在我成长的道路上给予我无私关爱的老师朋友们。感谢你们。