

Francesc Casamitjana Ferran

**ESTUDI SOBRE LA REVERSIBILITAT DELS DOMINIS FERROELÈCTRICS EN
EPITÀXIES DE (Nb, Yb): RbTiOPO₄/RbTiOPO₄(001) PER TRACTAMENT
TÈRMIC A ALTES TEMPERATURES**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per la Dra. Maria Cinta Pujol Baiges

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2016

ÍNDIX

1	ABSTRACT.....	1
2	INTRODUCCIÓ I ANTECEDENTS	1
2.1	MATERIALS FERROELÈCTRICS.....	1
2.2	DOMINIS FERROELÈCTRICS.....	2
2.3	KTiOPO ₄ (KTP) i RbTiOPO ₄ (RTP).....	2
2.3.1	Òptica no lineal	2
2.3.2	Efecte electroòptic.....	3
2.4	ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL RbTiOPO ₄	5
2.5	CREIXEMENT CRISTAL·LÍ DEL RbTiOPO ₄ I CAPES EPITAXIALS DE Yb:Nb:RTP	7
2.5.1	Creixement dels cristalls de RTP en volum.....	7
2.5.2	Creixement epitaxial de capes dopades de Nb:Yb:RTP	9
2.6	DOMINIS FERROELÈCTRICS EN COMPOSTOS DE LA FAMÍLIA DEL KTP	9
2.7	VISUALITZACIÓ DELS DOMINIS FERROELÈCTRICS	10
2.7.1	Atac químic	10
2.7.2	Microscopi electrònic.....	11
2.8	MODIFICACIÓ DELS DOMINIS FERROELÈCTRICS	11
2.8.1	Tractament tèrmic en aire	11
2.8.2	Via difusió d'ions	11
3	OBJECTIU.....	12
4	EXPERIMENTACIÓ	13
4.1	EXPERIMENT 1: VISUALITZACIÓ DELS DOMINIS FERROELÈCTRICS	13
4.1.1	Resultats experiment 1	14
4.2	EXPERIMENT 2: MODIFICACIÓ DELS DOMINIS PER TRACTAMENT TÈRMIC.....	18
4.2.1	Hipòtesis.....	18
4.2.2	Resultats experiment 2	19
4.3	EXPERIMENT 3: MODIFICACIÓ DELS DOMINIS I VISUALITZACIÓ NO DESTRUCTIVA	23
5	CONCLUSIONS	26
6	ANNEXES	28
6.1	ANNEX 1.- TÈCNiques MICROSCÒPIQUES	28
6.1.1	Microscopi òptic confocal-interferomètric	28
6.1.2	Microscòpia electrònica d'escombrat ambiental (ESEM)	28
6.2	ANNEX 2. FORMULARI RTP D'EMPRESSES	29
7	REFERÈNCIES	31

1 Abstract

La presència de dominis ferroelèctrics en les epitàxies de (Nb,Yb):RbTiOPO₄ ha adquirit més importància amb l'entrada de la fotònica integrada d'aquests cristalls. El que s'ha volgut aconseguir amb aquest treball és visualitzar els dominis ferroelèctrics i trobar una manera senzilla de convertir cristalls multidomini en cristalls monodomini per a la construcció de guies òptiques i circuits fotònics.

The presence of ferroelectric domains in the (Nb,Yb):RbTiOPO₄ has acquired more relevance with the introduction of these materials in the field of integrated photonics. What has been wanted to achieve with this work is to visualize the domains and find a way to convert multidomain crystals in single domain crystals for the implementation and fabrication of optical waveguides and photonic circuits.

2 Introducció i Antecedents

2.1 Materials ferroelèctrics

Els materials ferroelèctrics són aquells que presenten tant un caràcter piroelèctric, que és la capacitat de genera un camp elèctric davant de la pujada o baixada de la temperatura, com un caràcter piezoelèctric, que és la capacitat de generar un camp elèctric com a resposta a una pressió, i vice versa, a més a més de la capacitat de, davant d'un camp elèctric, reorientar els seus dominis ferroelèctrics. Les propietats ferroelèctriques d'un material estan lligades a la seva estructura cristal·lina. Així doncs, dels 32 grups puntuals que hi ha, 21 són no-centrosimètrics i 11 són centrosimètrics. L'absència d'un centre d'inversió és un factor clau per a la presència de propietats piezoelèctriques. Un d'aquests 21 grups puntuals no-centrosimètrics presenta un altre grup de simetria que fa que no tingui propietats piezoelèctriques, veure Figura 1. Dins d'aquests 20 grups puntuals, n'existeixen 10 que a més a més presenten piroelectricitat. Això passa perquè aquests 10 grups són polars, és a dir que tenen moments dipolars localitzats. Això es denomina polarització espontània [1]. El material en que es centra aquest estudi, el RbTiOPO₄, presenta el grup puntual mm2, per tant, és a la vegada, no-centrosimètric, piezoelèctric, piroelèctric i ferroelèctric.

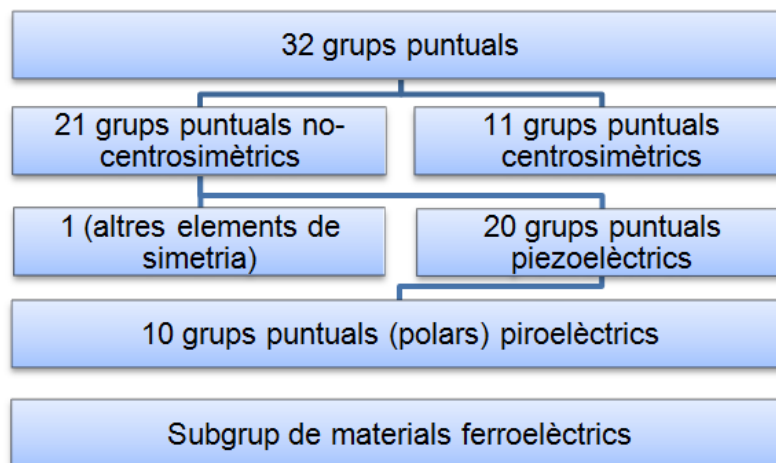


Figura 1.- Relació entre els grups puntuals cristal·lins i algunes de seves propietats físiques

2.2 Dominis ferroelèctrics

Un domini ferroelèctric és una zona del material en la que es genera un dipol elèctric de forma natural. És a dir, els seus àtoms estan ordenats de forma que la densitat electrònica és diferent a banda i banda del domini. En el cas dels cristalls ferroelèctrics es poden tenir diferents situacions, depenent de la presència dels dominis ferroelèctrics. Es poden tenir cristalls que siguin monodomini, és a dir, només tenen un domini ferroelèctric, cristalls bidomini, és a dir, presenta tan sols dos dominis ferroelèctrics, o cristall multidomini, que presenta una quantitat elevada de dominis ferroelèctrics.

Si sobre aquest material s'aplica un camp elèctric, aquests dominis tendiran a orientar-se en la direcció del camp elèctric. Ara bé, en el cas dels materials ferroelèctrics, la seva capacitat piroelèctrica fa que no només es puguin orientar els dominis amb l'acció d'un camp elèctric, sinó que també pugui fer-se aplicant canvis de temperatura. Així, un cristall monodomini pot convertir-se en un multidomini si s'aplica un tractament tèrmic per sobre de la temperatura de Curie (T_c), i viceversa, passar un cristall multidomini a un monodomini per l'aplicació d'un tractament tèrmic per sota de la T_c [2]. La temperatura de Curie és aquella en la qual la disposició en l'espai dels àtoms canvia la simetria espacial del cristall, passant de la fase ferroelèctrica a la fase paraelèctrica sense fondre ni destruir el cristall. En el cas del RTP aquesta temperatura és de 1225 K. Així a baixes temperatures, el grup espacial és $Pna2_1$ (no-centrosimètric) que és ferroelèctric, mentre que a altes temperatures és el $Pnan$ (centrosimètric) que és paraelèctric [3].

2.3 KTiOPO₄ (KTP) i RbTiOPO₄ (RTP)

El KTP i el RTP són materials cristal·lins molt utilitzats i comercialitzats per les seves excel·lents propietats físiques d'òptica no lineal i electroòptiques. Aquestes propietats les descriurem breument a continuació:

2.3.1 Òptica no lineal

Els processos òptics als que estem acostumats, com la reflexió i la refracció de la llum es mouen dins el camp de l'òptica lineal, ja que la llum no té prou intensitat com per interaccionar amb la matèria i només canvia la seva direcció. Però en l'òptica no lineal això ja no és així.

Com ja se sap, la llum pot comportar-se com una ona o com una partícula. Si es pren el caràcter ondulatori de la llum, pot associar-se-li un camp electromagnètic, i depenent de la força d'aquest camp electromagnètic, la llum es comportarà de forma lineal o no lineal en interaccionar amb la matèria [4]. Quan la llum penetra en la matèria, el camp elèctric de la llum modifica el camp elèctric dels àtoms generant un dipol que s'orienta en la direcció del camp elèctric. Aquest dipol s'anomena polarització i és un vector. La interacció de la llum amb la matèria de forma lineal ve expressada de la següent manera (2.3.1.1):

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (2.3.1.1)$$

On P és la polarització, ϵ_0 és la permissivitat en el buit, χ és la susceptibilitat elèctrica i E és el camp elèctric. Ara bé, aquesta fórmula és simplificada, ja que la P pot expressar-se com una sèrie de Taylor (2.3.2):

$$P = \epsilon_0 (\chi E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots) \quad (2.3.1.2)$$

Així doncs, com es pot observar en l'equació anterior (2.3.1.2), depenent del camp elèctric aplicat, és a dir, de la potència de la llum incident, la matèria donarà una resposta lineal o no. Per tant, s'observa que a intensitats baixes de camp elèctric, els paràmetres de 2n grau, i 3r grau, χ_3 , són negligibles front al terme de 1r grau i per tant la llum emesa es comporta de forma lineal, mentre que si el camp elèctric és molt gran, els termes de 2n i 3r grau són importants i no poden menysprear-se. Com a conseqüència, la resposta òptica del material ja no és lineal,

veure Figura 2. Això es compleix sempre que la força del camp elèctric no excedeixi el camp elèctric atòmic (10^8 - 10^9 V cm⁻¹) i la freqüència del camp elèctric sigui molt llunyana a la freqüència de ressonància de la matèria [5].

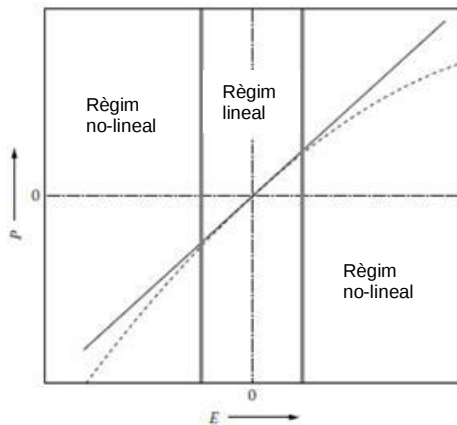


Figura 2.- Resposta de la polarització depenent del camp E aplicat. La línia sòlida representa la resposta si fos sempre lineal, la línia de punts representa la resposta real del material.

El fet de que la llum presenti termes de 2n i 3r ordre provoca que la llum transmesa tingui freqüències determinades depenent de la freqüència de la llum incident. Així, una de les principals radiacions que emet corresponen a la suma de freqüències $\omega = \omega_1 \pm \omega_2$, a la generació del segon harmònic (GSH) $2\omega_1 = \omega_1 + \omega_1$, i a la generació del tercer harmònic $3\omega_1 = \omega_1 + 2\omega_1$, veure Figura 3, on ω_1 i ω_2 són les freqüències de les llums incidents.



Figura 3.- Esquema de diferents processos d'òptica no lineal.

Tant la generació del 2n com la del 3r harmònic són casos específics de la generació de suma de freqüències.

Degut a la modificació de la freqüència d'ona de la llum que travessa el cristall, la longitud d'ona es veu modificada. És el cas de la utilització de cristalls de KTP en làsers de Nd:YAG que operen a 1064 nm. La incorporació del KTP produeix, degut a la GSH, una radiació coherent a 532 nm, la qual és verda, veure Figura 4 [1].

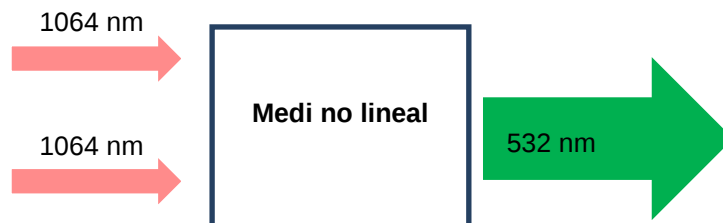


Figura 4.- Esquema de generació del 2n harmònic.

2.3.2 Efecte electroòptic

Els canvis de l'índex de refracció en proporció a un camp elèctric extern aplicat, són el que es coneix com el efecte lineal electró-òptic (o també conegut com *Pockels Effect*). Paral·lelament al 2n terme d'òptica no lineal, els coeficients lineals electro-òptics d'un cristall, donen una resposta nul·la si el cristall és centrosimètric.

La resposta del índex de refracció al camp elèctric extern aplicat, $n(E)$ s'expressa de la següent manera:

$$n(E) = n - \frac{1}{2}rn^3E - sn^3E^2 + \dots \quad (2.3.2.1)$$

On r són els coeficients electró-òptics lineals i s són els coeficients electro-òptics quadràtics (Kerr effect).

Aquest canvi del valor de l'índex de refracció va lligat a un canvi addicional de la fase de la llum. Per exemple, típicament podríem esperar canvis de l'índex de refracció de 10^{-5} , i amb una mostra on es propagues la llum una distància de 10^5 vegades la longitud d'ona, obtindríem un canvi de fase de la llum de 2π [6].

Aquesta propietat electró-òptica es fa servir com a base en dispositius òptics controlats elèctricament, com serien un modulador de la fase òptica de la llum, o lents que canviïn la seva distància focal (canvi de n) en funció del camp elèctric aplicat. Al Annex 2, un dels productes comercials del RTP, són les *Pockels cells* (una *waveplate* controlada pel voltatge elèctric), que es basen en els alts coeficients electro-òptics del cristall RTP.

Així doncs, el KTP i el RTP, al ser no centrosimètrics, presenten els efectes d'òptica no lineal i resposta electró-òptica lineal; i a més a més els seus coeficients per aquestes propietats són molt elevats [Annex 2]. Ambdós cristalls, també són tèrmicament molt estables, presenten uns coeficients òptics no lineals [7] molt elevats i permeten un ampli rang de longituds d'ona. A més a més són químicament molt resistents, relativament fàcils de produir i presenten una elevada resistència al dany làser [3].

Degut a totes aquestes propietats, fa anys que es treballa amb ells i que s'utilitzen per a diferents dispositius. Com es mostra en l'annex 2, són cristalls comercials, degut a la seva competitivitat per diferents aplicacions. Entre les utilitats que se'ls hi dona destaca la de sumadors o divisors de freqüència, oscil·ladors òptics paramètrics, moduladors electró-òptics o generadors del segon harmònic per a làsers infrarojos i convertits al verd [1].

Ara bé, una de les aplicacions que pot tenir una gran repercussió en els propers anys és la seva utilització com a guies d'ona i la seva implementació en circuits fotònics [4]. Hagerman ja va destacar el potencial d'aquests cristalls per la integració fotònica. En aquests darrers anys, s'han desenvolupat diferents tècniques per produir guies d'ona basades en KTP o RTP, tals com: difusió iònica [8], escriptura de guies per dany òptic amb làser, implantació iònica, etc. Però, en el grup de recerca FiCMA-FICNA s'ha fet recerca per produir guies d'ona en aquesta família de materials, basades en la seva epitàxies cristal·lines. En aquest cas, el contrast dels índexs de refracció, entre el substrat (RTP) i la capa activa, s'ha aconseguit dopant la capa activa de RTP amb els ions Nb^{5+} i el Yb^{3+} . El paper de l'ió Nb^{5+} és principalment d'afavorir l'entrada de l'ió lantànid en l'estructura, i el paper de l' Yb^{3+} , pot ser en un futur d'aconseguir una guia d'ona activa on es doni el procés de *self frequency doubling* (SFD,) és a dir, aconseguir en la capa activa el laseig del ió iterbi, que emet a una micra, i mitjançant la capacitat no lineal del RTP, doblar-ho per aconseguir el verd. A més a més, però aquests ions augmenten l'índex de refracció en relació al RTP no dopat donant el canvi de refracció d'índex necessari pel guiat de llum.

Una manera que es té d'aconseguir aquest tipus d'estructures per a les aplicacions anteriorment mencionades és la *periodically poling*, que consisteix en aplicar un camp elèctric gran de forma controlada i en determinades zones per a l'obtenció de dominis ferroelèctrics periòdics, veure Figura 5. Així, els índex de refracció varien en funció del domini en el que s'està.

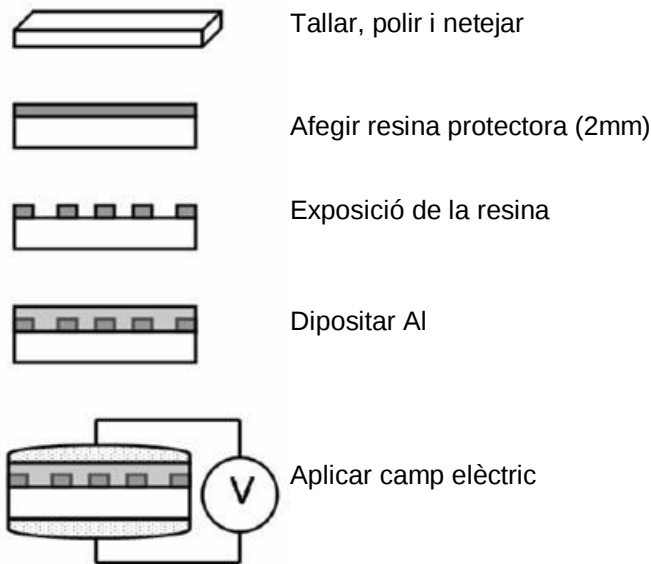


Figura 5.- Esquema del procediment per a la deposició periòdica dels elèctrodes per a poder dur a terme la *periodically poling*.

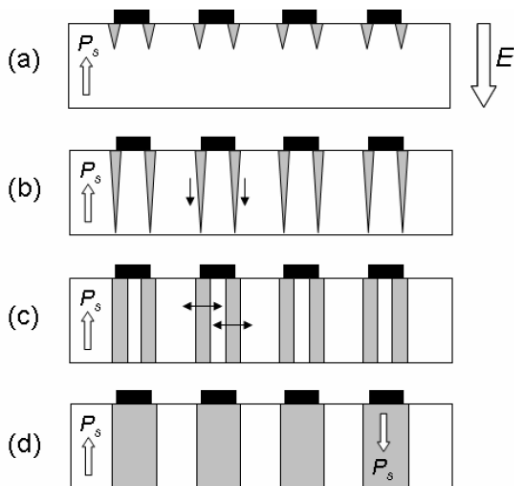


Figura 6.- (a) Nucleació (b) Creixement del domini en la direcció del camp E (c) Creixement en ample dels dominis (d) Estabilització del creixement del domini.

Això si, aquesta generació de nous dominis s'ha de fer sobre un cristall que sigui monodomini i a més s'ha de tenir en compte que no és un procés instantani, tal com s'indica en la Figura 6. En un primer moment, just aplicar el camp elèctric, els dominis de signe contrari comencen a nuclear a les puntes dels elèctrodes, ja que allí el camp és major. El domini creix en la direcció del camp elèctric de forma molt més ràpida que en les altres dues direccions perpendiculars al camp E. Quan el domini ha arribat al límit en la direcció del camp E comença a créixer en les direccions perpendiculars fins que s'estabilitza i deixa de créixer. Generalment el procés de nucleació necessita molta més energia que els altres tres processos, ara bé, si l'energia utilitzada per estabilitzar el domini no es prou gran, el domini pot revertir a l'estat inicial, que és el de més baixa energia, en una etapa que pren el nom de *backswitching* [9].

2.4 Estructura cristal·lina del RbTiOPO₄

El RTP cristal·litza en el sistema ortoròmbic en el grup puntual mm2 i el grup espacial $Pna2_1$ quan ho fa per sota la T_c i té uns paràmetres de cel·la $a=12.974 \text{ \AA}$, $b=6.494 \text{ \AA}$ i $c=10.564 \text{ \AA}$,

Z=8 [9] L'àtom de Ti està 6-coordinat, el de P està 4-coordinat i el de K està 8 ó 9-coordinat per àtoms de O [11]. L'estructura es caracteritza per cadenes helicoidals d'octaedres TiO₆ que avancen al llarg de la direcció cristal·logràfica **c**, formant canals. El Rb⁺ es situa a l'interior d'aquests canals. Veure Figura 7, Figura 8, Figura 9. Aquests estan al llarg de l'eix cristal·logràfic **c**, i així és fàcil que el Rb⁺ difongui via un mecanisme de vacants. Els àtoms d'un cristall poden moure's si hi ha suficient energia d'activació. Quan hi ha una vacant, els àtoms del voltant poden moure's i ocupar aquella vacant si tenen suficient energia d'activació tèrmica. Degut al radi, la mobilitat i la posició del Rb⁺ en l'estructura cristal·lina, es poden generar al llarg de la direcció [001] uns gradients de concentració de Rb⁺, durant el creixement cristal·lí del RTP. Quan aquests gradients es troben amb un sector de creixement, la concentració de Rb⁺ augmenta en aquella zona. Stolzenberger [12] va proposar un model per la reversió dels dominis ferroelèctrics. Això té lloc en el cristall degut a un canvi en els ions alcalins (K,Rb) en la direcció Z amb una lleugera relaxació dels ions oxigen veïns. El ió alcalí 9-coordinat en la cel·la esdevé un 8-coordinat després de la polarització o del canvi del domini, i viceversa. En el mateix moment que hi ha la reversió del domini, hi ha una lleugera rotació del tetraedre PO₄ i de l'octaedre TiO₆, així mateix, com un intercanvi entre els enllaços llargs i curts del Ti-O.

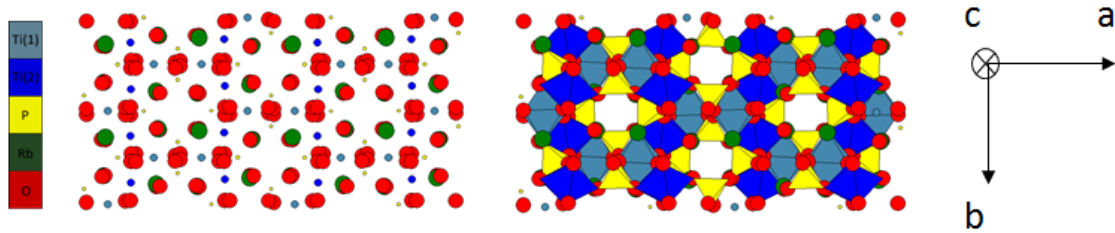


Figura 7.- Projectió paral·lela a la direcció [001] de l'estructura cristal·lina RTP.

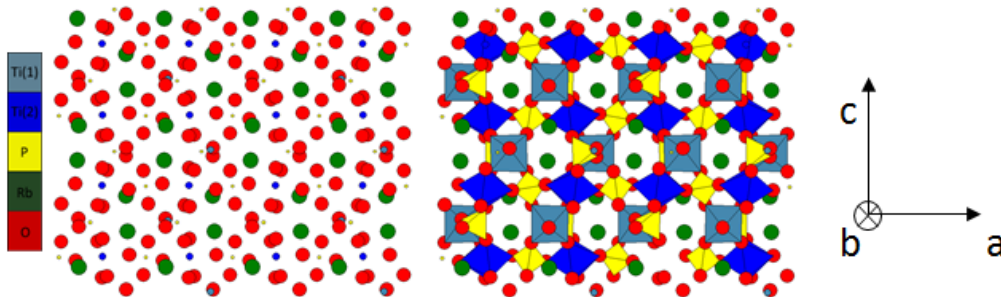


Figura 8.- Projectió paral·lela a la direcció [010] de l'estructura cristal·lina RTP.

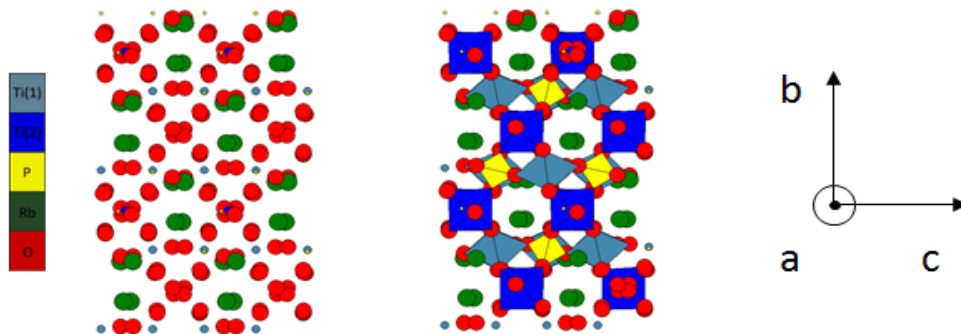


Figura 9.- Projectió paral·lela a la direcció [100] de l'estructura cristal·lina RTP.

En la projecció de la distribució dels àtoms en el cristall podem observar on estan posicionats els àtoms de Rb, veure Figura 7, Figura 8 i Figura 9, com diu Bierlein et al. [13].

En aquestes projeccions podem observar com creixen de forma helicoidal les cadenes de TiO₆, i com estan enllaçades aquestes cadenes mitjançant els tetraedres PO₄, veure Figura 8. Això provoca que els octaedres quedin distorsionats i per tant el Ti tingui dos entorns diferents, com s'observa en les imatges amb el color gris i blau, veure Figura 7, Figura 8 i Figura 9.

En el cas del RTP dopat amb Nb⁵⁺ i Yb³⁺, ambdós ions substitueixen els àtoms del Ti⁴⁺; i s'ha observat que el Yb³⁺ principalment es situa en la posició Ti(2) i el Nb⁵⁺ en la posició Ti(1) [14].

2.5 Creixement cristal·lí del RbTiOPO₄ i capes epitaxials de Yb:Nb:RTP

El KTiOPO₄ (KTP) va ser obtingut per creixement cristal·lí per primera vegada el 1890 per Ouvrard. És un material que fon de forma incongruent als 1423 K (1150°C). Això significa que abans de fondre, el cristall es destrueix, per tant no es pot utilitzar un fos de KTP per créixer el cristall i s'han d'utilitzar mètodes alternatius. Els dos més utilitzats són el creixement hidrotermal i el creixement a partir del fos de diferents òxids [15].

Els cristalls de RTP tenen transformacions polimòrfiques amb la temperatura però només ens interessa una de les fases a baixa temperatura, la no-centrosimètrica, per això es creix amb un flux i utilitzant sobresaturació. En aquest cas, la solució està formada per la barreja d'òxids: P₂O₅, Rb₂O i el TiO₂. S'afegeix WO₃ per tal de disminuir la viscositat de la solució, tot i que pot introduir impureses en el cristall.

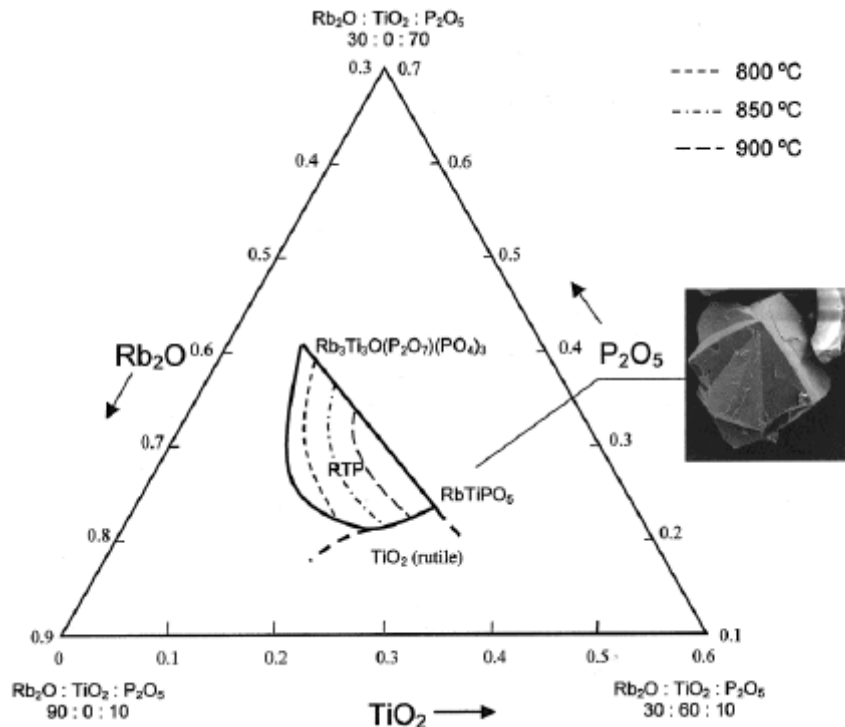


Figura 10.- Punt del ternari on es creix el cristall de RTP. Carvajal *et al.* Chem. Mater. 12, 3171, 2000.

2.5.1 Creixement dels cristalls de RTP en volum

El mètode amb que es creixen els RTP utilitzats en aquest treball és el *Top Seeded Solution Growth* (TSSG). Es creix creant una sobresaturació per refredament de la solució. En el punt on la T és lleugerament més baixa s'introdueix el germin amb la orientació cristal·lina que es vol. S'utilitza una solució d'aproximadament 200 g de Rb₂O-P₂O₅-TiO₂-WO₃ amb 44.24-18.96-16.8-20 (% mol). Aquesta composició de la solució es situa en la zona del ternari dels tres òxids amb la presència de 20 mol % WO₃, on s'obté com a fase sòlida cristal·lina, el RTP, veure

Figura 10. S'introdueix un gresol de platí amb la solució a dins en un forn vertical i es deixa 50 K per sobre de la temperatura de saturació durant unes hores per tal d'homogeneïtzar la mescla. La temperatura de saturació es mesura introduint molt poc el germe dins la solució i modificant la temperatura fins que no s'observa cap canvi en les dimensions del germe. Aquesta temperatura és aproximadament 1163 K. La sobresaturació es crea aplicant un refredament en la solució de 0.1 K/h durant els primers 15 K i després de 0.05 K/h durant els 10-20 K següents. I es fa girar el germe a 60 rpm a l'inici i a 40 rpm quan el cristall comença a créixer. Quan es considera que les dimensions del cristall en el pla (001) són suficients, s'estira a la velocitat de 1 mm/hora i s'extreu de la solució i es deixa sobre d'aquesta mentre es refreda a 30-40 K/h fins a temperatura ambient.

Els cristall es creixen orientats en la direcció [001] i per sobre de la T_c perquè el ternari així ho condiciona. Els cristalls que s'obtenen presenten les cares {201}, {200}, {110} i {011}. Els cristalls que s'utilitzaran en aquest treball s'han crescut per aquesta metodologia al grup FicMa i presenten la següent morfologia, veure Figura 11.

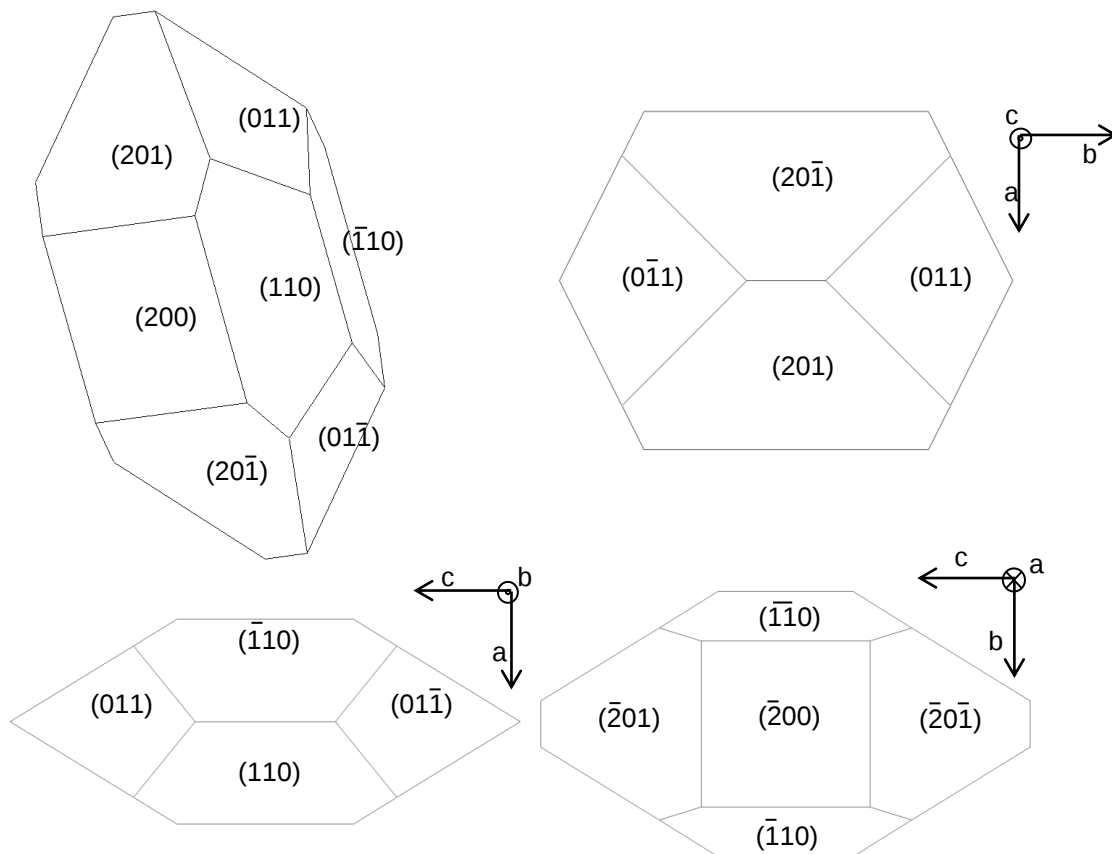


Figura 11.- Morfologia del cristall RTP

2.5.2 Creixement epitaxial de capes dopades de Nb:Yb:RTP

Les epitàxies es creien per *Liquid Phase Epitaxy* (LPE) i s'utilitza una solució de Rb₂O-P₂O₅-Ti₂O-Nb₂O₅-Yb₂O₃-WO₃ amb 43.9-23.6-20.7-0.45-1.35-10 (% mol). S'omple un gresol de 25 cm³ amb aproximadament 95 g de solució i s'introdueix a la zona central d'un forn vertical per tal d'obtenir una zona amb gradient axial de temperatura 0. S'homogeneïtza de forma similar a la utilitzada per al creixement del cristall en volum, mantenint la temperatura per sobre de la temperatura de sobresaturació. Aquesta última es troba de la mateixa manera que la descrita en l'apartat anterior.

El substrat RTP (001) es neteja abans d'introduir-lo a la solució, utilitzant un motor que l'introdueix molt lentament per evitar xocs tèrmics. Quan ja és dins al forn es deixa sobre la superfície de la solució durant una hora per assolir un equilibri tèrmic entre ells. Llavors es submergeix el substrat dins la solució a 1 K per sobre de la temperatura de saturació durant 5 min. per tal de dissoldre la capa més externa del substrat. Es crea la sobresaturació disminuint la temperatura 3 K per sota la temperatura de saturació, rotant a 60 rpm. La temperatura de creixement és de 1045 K aproximadament. Les mostres epitaxials dopades també es creixen per sobre de la temperatura de Curie, això és d'esperar ja que la presència de Nb⁵⁺ disminueix la T_c [16], així mateix, es creixen les mostres en la fase paraelèctric però no hi ha transferència de l'estructura del domini del substrat [17]. I després de 3 h s'estira la mostra molt lentament i es deixa sobre la solució a uns pocs mm mentre es refreda el forn a temperatura ambient a una velocitat de 25 K/h [8].

2.6 Dominis ferroelèctrics en compostos de la família del KTP

Zumsteg *et al.* van ser els primer a predir l'estructura dels dominis ferroelèctrics en el KTP [18]. Quan es refreda el cristall des de la fase paraelèctrica fins a la fase ferroelèctrica, la direcció de la polarització espontània pot prendre dues direccions alternatives. Diferents regions del cristall poden ser polaritzades en direccions oposades i formar dominis ferroelèctrics per minimitzar la energia associada al camp de despolarització. Així, un domini ferroelèctric pot ser definit com una regió en volum del cristall amb la mateixa polarització. La regió del cristall, la qual separa dos dominis amb una direcció de la polarització espontània antiparalela, es anomenada paret del domini. L'estructura del domini ferroelèctric en un cristall és estable quan l'energia de despolarització i l'energia de la paret del domini tenen els seus valors mínims [1].

Stolzenberger va proposar un model per a la reversió dels dominis ferroelèctrics [12]. Això tenia lloc en el cristall per un desplaçament dels àtoms alcalins (K i Rb) al llarg de la direcció Z amb només una lleugera relaxació dels àtoms d'oxigen veïns, com ja hem dit anteriorment. D'acord amb Bierlein i Ahmed [19], les cadenes de Ti-O contribueixen a la polarització en la direcció Z.

El creixement dels dominis ferroelèctrics en KTP normalment es produeix al llarg de l'eix b. Les parets del domini ferroelèctric són preferentment paral·leles als plans (100) perquè aquest pla no es creua amb les cadenes de Ti-O [20].

El 2003, Rosenman *et al.*, van descriure que la propagació de nanodominis en cristalls de RTP és altament anisotròpica, i que la creixuda dels dominis era al llarg de l'eix b. [21]. En el primer treball de Zumsteg, es van identificar dos tipus de dominis, els uns paral·lels a la direcció (100) i els característics dominis zig-zag de una configuració de domini ferroelèctric *head-to-head*, que són els que es troben entre els diferents sectors de creixement. Més tard, Shi *et al.* [22] van reportar l'existència d'un domini ferroelèctric *twin* (180° configuració) paral·lel al pla cristal·logràfic (001). Roth [15] descriu que un cristall multicapa de KTP crescut en una solució d'alta temperatura presenta límits de domini ferroelèctric al llarg de les interseccions dels diferents sectors de creixement, veure Figura 12.

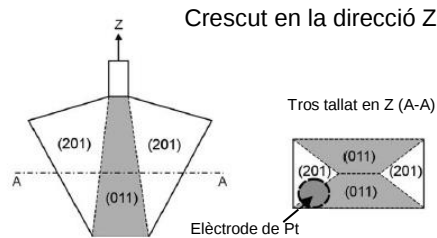


Figura 12. Representació esquemàtica dels sectors de creixement desenvolupats en KTP en germes orientats en Z. Els talls en Z poden contenir dos sectors de creixement, els qual poden ser parcialment inclosos en l'àrea sota l'elèctrode de Pt.

Així, tal com és diu Butt, créixer per sobre de la T_c genera multidomini ferroelèctrics en el cristall en el sector de creixement $\{011\}$ i monodomini ferroelèctrics en $\{201\}$. Tots aquests dominis ferroelèctrics es generen per la concentració de K^+ , o en el cas de l'RTP, pel Rb^+ . Així quan tenim una zona en la que hi ha una elevada concentració de K^+/Rb^+ l'anomenarem c^+ i per contra, quan tinguem una baixa concentració de K^+/Rb^+ l'anomenarem com c^- [8].

2.7 Visualització dels dominis ferroelèctrics

L'estructura del domini ferroelèctric pot ser observada per diferents mètodes, incloent la tècnica del microscopi polaritzant, atac químic, mètodes de deposició de pols, microscòpia d'electrons secundaris i microscopi d'escaneig forçat. Entre aquestes metodologies, es descriuran a continuació amb més detall les dues utilitzades en aquest treball.

2.7.1 Atac químic

És ben conegut que les solucions aquoses basades en KOH són adequades per revelar l'estructura dels dominis ferroelèctrics en els compostos isomorfs al KTP, i que preferentment ataquen els finals c^- del domini ferroelèctric mentre que tenen un efecte sobre els finals c^+ negligible [23]. La tècnica de l'atac químic selectiu és probablement el mètode més ràpid per revelar si els dominis ferroelèctrics naturals o periòdics són presents en la mostra cristal·lina. Els cristalls s'ataquen selectivament amb una barreja 1.82:1 de KOH/ KNO_3 a 373 K durant uns segons, tot i que a la bibliografia s'utilitzen diferents temperatures i temps [2]. El atac químic no ataca les cares o superfícies perpendiculars a la direcció c cristal·logràfica [24], i per tant, no es poden visualitzar els dominis ferroelèctrics mitjançant aquest mètode utilitzant les superfícies $\{h00\}$ o $\{0k0\}$. Per ser capaç de visualitzar les dimensions del domini ferroelèctric en la profunditat de la mostra (al llarg de Z), aquesta ha de ser polida en un cert angle relatiu a la direcció cristal·logràfica c abans d'atacar.

KNO_3 és una sal neutral, mentre que el KOH és una base forta, per tant la solució que utilitzem per l'atac és bàsica. Es conegut que l'ió titani Ti^{4+} present en l'estructura del $RbTiOPO_4$, reacciona amb les bases per formar complexos [25], degut al seu procés de reducció, formant els complexos $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ solubles en aigua. El paper del K^+ en la solució es dipositar-se sobre la superfície negativament carregada (l'extrem dels dominis ferroelèctrics c^+), i forma una capa protectora que fa que no siguin atacats els dominis ferroelèctrics c^+ . Els processos, doncs, de l'atac químic, venen determinats per la solubilitat dels compostos formats en la solució, per evitar la seva nova deposició en la superfície del cristall, pels enllaços químics formats entre els ions del cristall i els complexos formats [24].

2.7.2 Microscopi electrònic

L'estructura del dominis ferroelèctrics en KTP són observats sobre la superfície polar polida amb el mètode de *secondary electron microscope* (SEM). Els resultats demostren un contrast originat pels límits del domini i el domini en si mateix. Això revela que el feix d'electrons que irradia el SEM causa un escalfament de la zona ferroelèctrica del cristall. Càlculs detallats dels efectes involucrats permeten suposar que l'efecte piroelèctric induït per l'escalfament és oposat en signe pels dominis c^+ i c^- , el qual és la principal raó per al contrast dels dominis. Els límits del domini són revelats a causa de la conversió de l'efecte piezoelèctric i les corresponent deformació cristal·lines dels dominis ferroelèctrics són induïdes per la càrrega del feix d'electrons. A 2 keV és possible diferenciar els dominis per el seu color. La cara c^+ és brillant mentre que la cara c^- és fosca. Les mostres no és cobreixen amb cap metall, tal i com proposava Le Bihan [26]. Diferents autors [27-31] atribueixen el contrast a SEM principalment al camp elèctric de la polarització espontània, concretament a la diferència de les funcions de treball dels dominis amb polarització espontània oposada i a l'efecte "càrrega".

2.8 Modificació dels dominis ferroelèctrics

2.8.1 Tractament tèrmic en aire

Un creixement a alta temperatura sovint resulta en una estructura multidomini, però aquesta pot ser convertida en una monodomini amb un complex tractament tèrmic [32, 33].

D'altra banda, canviar la velocitat d'escalfament no afecta en els resultats, això descarta que la reversió del domini ferroelèctric sigui degut al camp piroelèctric. El tractament per sobre de 800°C van mostrar nombrosos intercanvis i no eren adequats per entendre la dinàmica de com canvia el domini ferroelèctric. Aquestes observacions poden ser explicades pel que fa a l'energia preferida de l'orientació de les parets del domini ferroelèctric. Durant el tractament, la redistribució de càrregues en el *bulk*, la difusió d'ions i/o la reordenació dels defectes de dipol poden crear un camp intern suficient per moure les parets del domini ferroelèctric. Aquestes parets es mouen en direccions tals que minimitzin la seva energia i/o superin l'energia d'activació de l'intercanvi [34]. El fet que el moviment de les parets del domini s'observi en la cara C pot ser atribuït al fet que la nucleació dels dominis de KTP isomorfs passi preferentment en la cara C,[35] i així, l'intercanvi comença a partir dels finals c^+ dels dominis commutats.

2.8.2 Via difusió d'ions

Laurell *et al.* [23] van fabricar guies òptiques segmentades en KTP via la difusió d'ions de Rb/Ba pel K utilitzant sals nitrades foses. Les guies van ser utilitzades per generar GSH eficients de llum blava. Es van descriure quatre tècniques per demostrar que la difusió dels ions havia revertit el domini ferroelèctric. Són les mesures piezoelèctriques, el GSH de superfície, tonificació electrostàtica i atac selectiu.

La difusió és funció de la profunditat en les mostres de RTP, al menys la del Cs^+ . És va fer una comparativa entre substrats RTP purs i epitàxies dopades amb Nb i Yb i és va veure que la presència dels ions Nb^{5+} i Yb^{3+} modifica la capacitat d'entrada dels ions, com ja s'ha dit anteriorment, però en el cas del Cs^+ , aquests dopants provoquen un efecte negatiu, dificultant l'entrada de l'ió alcalí [8].

3 Objectiu

Els cristalls de RbTiOPO₄ (RTP) i KTiOPO₄ (KTP) són, juntament amb els de LiNbO₃, uns dels materials ferroelèctrics més estudiats i utilitzats en el camp de l'òptica no lineal i de la fotònica integrada.

Són tan utilitzats i estudiats perquè la seva principal característica, la ferroelectricitat, permet que puguin ser polaritzats de forma controlada mitjançant l'aplicació d'un camp elèctric (procés de *poling*). Aquí sorgeixen dos dificultats, el primer és que s'ha de ser capaç de polaritzar els cristalls de forma controlada, i el segon, per tal de poder fer bé el *poling* periòdica, es necessita que els cristalls presentin en tota la seva estructura, una única polarització, i és aquí on radica la importància del treball que es presenta, ja que habitualment els cristalls que s'obtenen per creixement cristal·lí utilitzant una solució d'òxids a altes temperatures i es treballa per sobre la seva temperatura de Curie. Però per sobre d'aquesta temperatura, els cristalls que s'obtenen són paramagnètics i en refredar-los fins a temperatura ambient, es generen múltiples dominis ferroelèctrics, creant mostres multidomini.

Per tant, l'objectiu d'aquest treball és solucionar, donar resposta, o si més no avançar cap a la resolució del problema que es presenta quan es vol utilitzar un cristall de RbTiOPO₄ o KTiOPO₄ multidomini ferroelèctric com a plataforma per a la implementació de circuits fotònics o per aplicacions d'òptica no lineal, i per tant, el que s'intentarà es trobar una manera de poder fer que aquests cristalls passin de multidomini ferroelèctric a monodomini ferroelèctric.

4 Experimentació

4.1 Experiment 1: Visualització dels dominis ferroelèctrics

Per tal de poder veure *in situ* què és un domini ferroelèctric i on es creen generalment, es van realitzar una sèrie d'atacs químics sobre mostres de làmines de RTP tallades paral·leles al pla (001). L'atac realitzat sobre aquestes mostres és va fer amb KOH/KNO₃ 2:1. La metodologia és la que segueix:

1r- En una placa calefactora es disposa un bany de sorra per tal d'homogeneïtzar el calor rebut pels diferents elements que es dipositaran dins el bany, veure Figura 13a.

2n- En aquest bany es posa un vas de precipitats de 80-100 ml amb 50 ml d'aigua destil·lada aproximadament. S'afegeix un altre vas amb 2 ml de la solució de KOH/KNO₃ i també s'afegeix una placa de Petri que és on es farà l'atac químic. Es posa tot el material que s'utilitzarà, solució de KOH/KNO₃, aigües de rentat i placa on es farà l'atac, al bany de sorra per tal de que tot estigui a la mateixa temperatura i evitar xocs tèrmics al cristall, veure Figura 13b.

3r- Es posa, dins d'un vas de precipitats de 80-100 ml, 50 ml d'aigua destil·lada aprox. i amb molt de compte s'introdueix el tall del cristall que es vol atacar. Amb la cara que es voldrà atacar cap amunt, si és possible. Després es posa aquest vas amb el cristall dins el bany, veure Figura 13c.

4t- Quan la solució de KOH/KNO₃ estigui a 373 K, temperatura que es comprovarà amb l'ús d'un termòmetre, es retira el cristall de l'aigua i el es posa dins la placa de Petri amb la cara que es vol atacar a la part superior i es deixa uns segons fins que s'assequi. Posteriorment, amb l'ajut d'un bastonet de fusta o vareta s'escampa per sobre la superfície del cristall la solució de KOH/KNO₃ i es deixa durant 10 min., veure Figura 13d.

5è- Un cop passats els 10 min. es neteja la solució de KOH/KNO₃ submergeint la mostra en les aigües de rentat calentes. Es torna a posar el cristall a l'aigua inicial on s'ha escalfat i s'apaga el bany per tal de que la temperatura descendeixi paulatinament fins a temperatura ambient. Es treu el cristall del vas i s'asseca. Després es renta amb aigua destil·lada, després amb acetona i per últim amb etanol. Finalment s'asseca amb paper òptic per no deixar partícules damunt el cristall i es procedeix a la seva observació. Primer a ull nu, o amb l'ajuda d'una càmera fotogràfica de diversos augments i després al microscopi òptic confocal-interferomètric [Annex 1].

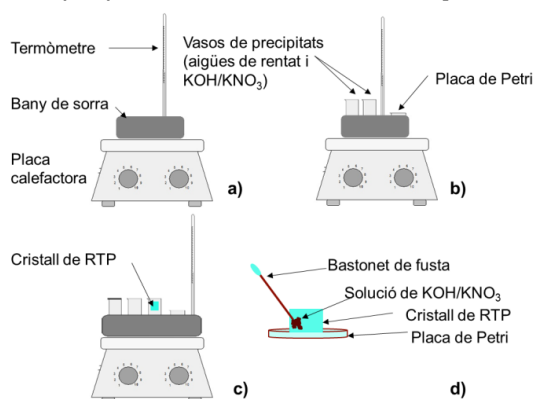


Figura 13.- Representació esquemàtica de l'equip utilitzat i les etapes realitzades per fer l'experiment 1.

En la Figura 14 es mostren les fotografies de tres mostres estudiades abans de l'atac químic i després. Les mostres estudiades són: un RTP no dopat, un RTP no dopat polit en un angle de 20° respecte la direcció cristal·logràfica c, ja que per poder veure el gruix, és necessari que el domini ferroelèctric tingui una contribució en c, ja que sinó no s'ataca, i finalment una epitàxia de RTP:Nb:Yb. Totes les mostres són paral·leles al pla (001); per tal de situar els eixos a i b, s'han utilitzat els angles naturals presents en l'habit del cristall i el programa *Shape* [36], veure Figura 15; malaudament la primera mostra i la última no s'han pogut orientar, ja que no presenten suficients arestes naturals. És important destacar, que aquesta orientació cristal·lina ens permet saber on són la a i la b però no el seu sentit, ni tampoc si estem al pla +Z o -Z.

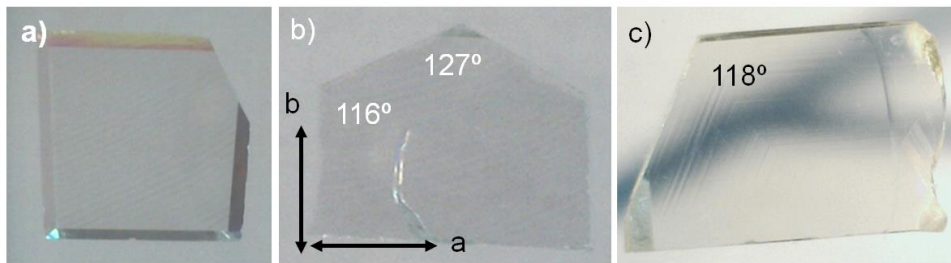


Figura 14.- Substrats i epitàxia abans de l'atac químic. (a) Substrat 1 (b) Substrat 2 polit a 20° (c) Epitàxia.

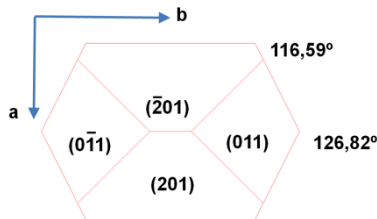


Figura 15.- Morfologia teòrica del RTP, projecció paral·lela a la direcció cristal·logràfica c.

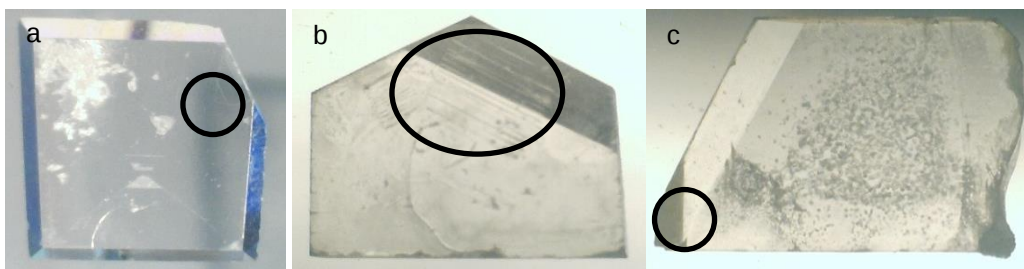


Figura 16.- Substrats i epitàxia després de l'atac químic. (a) Substrat 1 (b) Substrat 2 polit a 20° (c) Epitàxia polida a 10°. Encerclades estan les zones estudiades seleccionades per el present estudi.

L'observació, veure Figura 16, ens permet veure en quines zones tenim un domini ferroelèctric c^+ , ja que aquestes no hauran estat atacades per l'agent químic, i mostraran la brillantor original del cristall polit. A més, amb el microscopi confocal-interferomètric, veurem les línies del polit sobre la superfície del domini c^+ .

4.1.1 Resultats experiment 1

4.1.1.1 Substrat 1

En la Figura 17 es mostra les imatges de la zona estudiada per microscòpia confocal. Es pot diferenciar clarament i de forma molt abrupta un canvi, tant en la rugositat de la superfície, com en l'altura que té aquesta, veure Figura 17a. D'aquesta forma veiem dues zones completament

diferenciades. La zona que en la Figura 16 b és blava es mostra més rugosa, per tant ha estat atacada i es correspon al domini c^- i la zona taronja al c^+ . S'aprecia de forma inequívoca la diferència d'alçades si s'observa la Figura 18 a i b, on el salt al llarg de tot el contorn entre una zona i l'altra és de $\sim 10 \mu\text{m}$. A diferència de les altres mostres estudiades, aquesta es va atacar en un primer instant durant 1 min. i posteriorment 5 min. més. I així, en aquest cas, la velocitat d'atac seria de $1.7 \mu\text{m}/\text{min}$. aproximadament.

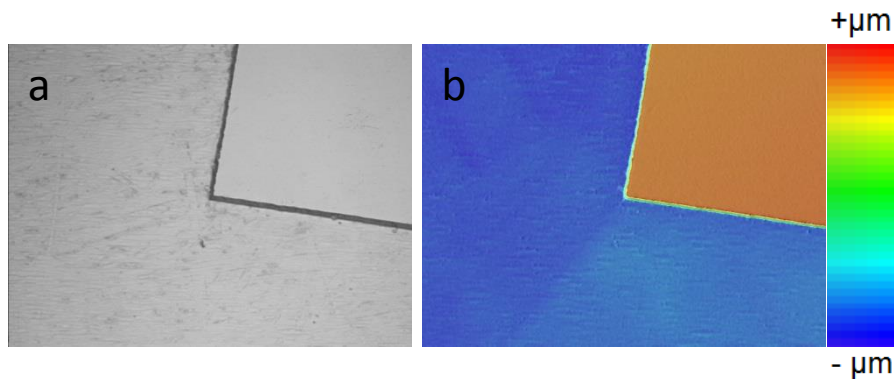


Figura 17.- (a) Imatge (20x) de la zona estudiada. (b) Imatge de contorn topogràfic de la zona estudiada

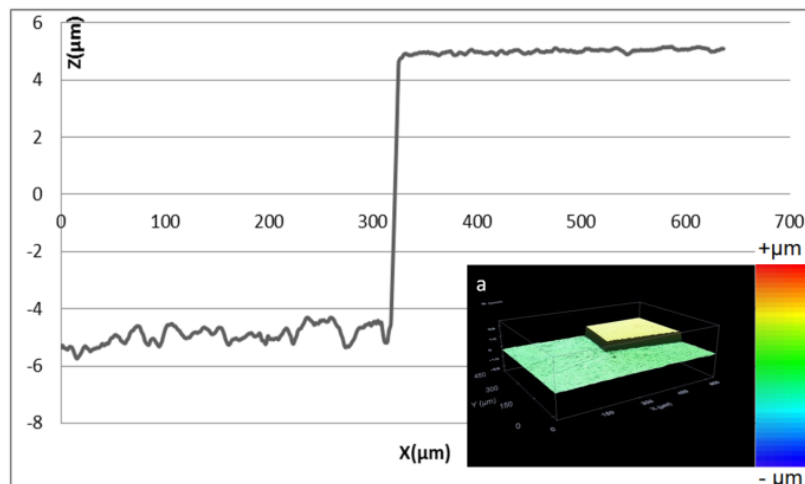


Figura 18.- (a) Imatge topogràfica de la zona estudiada. (b) Perfil de la zona estudiada.

4.1.1.2 Substrat 2

Fent us de la funció de topografia estesa que permet el microscopi confocal-interferomètric es pot observar la peculiaritat d'aquesta zona. Paral·lels a la superfícies de les cares $\{011\}$ i $\{201\}$ es generen uns dominis c^+ i c^- alternats entre ells de forma gairebé periòdica. Veure Figura 19 (en taronja la part c^+ i en blau, la part atacada c^-).

Es podria destacar aquí, que tot i que normalment els dominis observats majoritàriament en els cristalls RTP tenen tendència a créixer en la direcció b , com s'ha mencionat anteriorment, en aquest cas observem que les fronteres de domini serien paral·lels a altres direccions cristal·logràfiques, marcades per les cares del creixement cristal·lí, a més a més, es pot veure clarament la línia que separa els dos sectors de creixement És la frontera dels dominis que és similar. Els dominis generats presenten una geometria similar a la del cas anterior, on els canvis entre un i altre domini eren molt exagerats i sobtats. Si es mesura, tot i que sigui de forma aproximada l'altura del domini c^+ respecte el c^- , aquesta és de $\sim 10 \mu\text{m}$, en aquest cas això suposaria una velocitat d'atac de $1 \mu\text{m}/\text{min}$. aproximadament, Veure Figura 20.

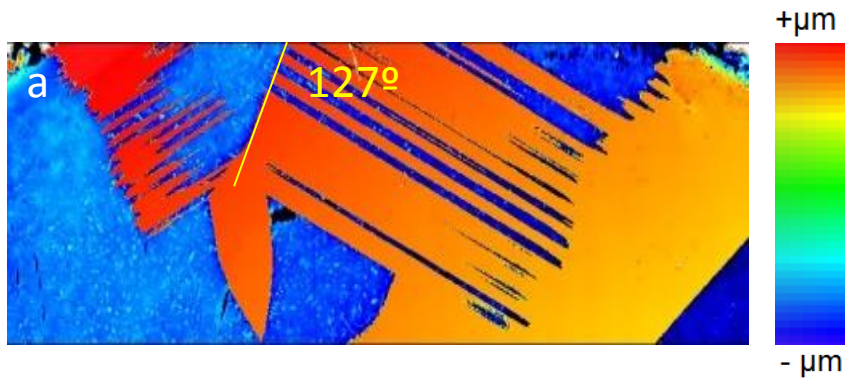


Figura 19.- Imatge de contorn topogràfic de la zona estudiada.

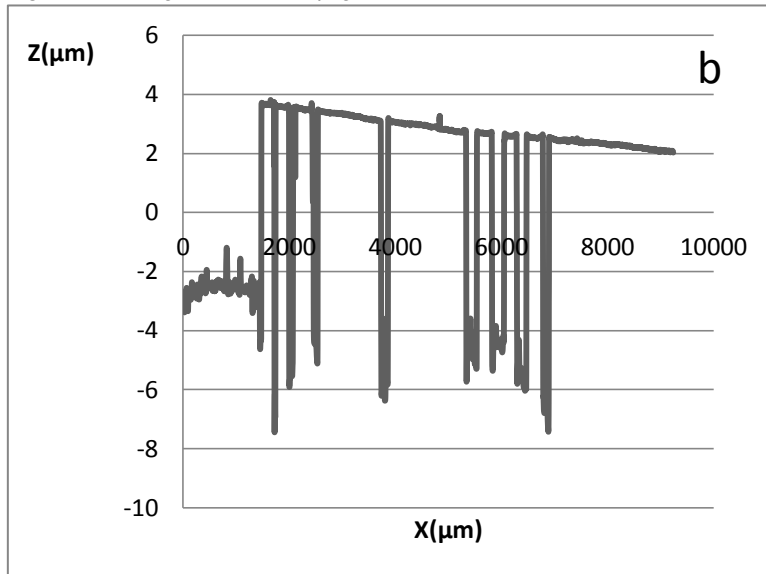


Figura 20.- Perfil de la zona estudiada.

4.1.1.3 Epitàxia

Si s'observa la zona de la Figura 21 a i b, és veu una diferència significativa en el salt entre dominis dels apartats anteriors, Figura 18, Figura 19 i Figura 20, on la diferència entre un domini i l'altre era molt clara pel que fa a l'altura del domini ferroelèctric. Aquí l'altura també és significativa, però ara són $\sim 6 \mu\text{m}$, veure Figura 22. El que ens indica que és un domini, a part del salt tan sobtat que pateix la superfície degut a l'atac químic, és la rugositat que presenten les dues zones. Mentre en la zona groga, domini c^+ , pot veure's la línia de polit, en la zona verda, domini c^- , s'aprecien marques molt més irregulars degudes al degradat que ha produït l'atac químic. En aquest cas, la velocitat d'atac químic ha estat de $0.6 \mu\text{m}/\text{min}$. aproximadament.

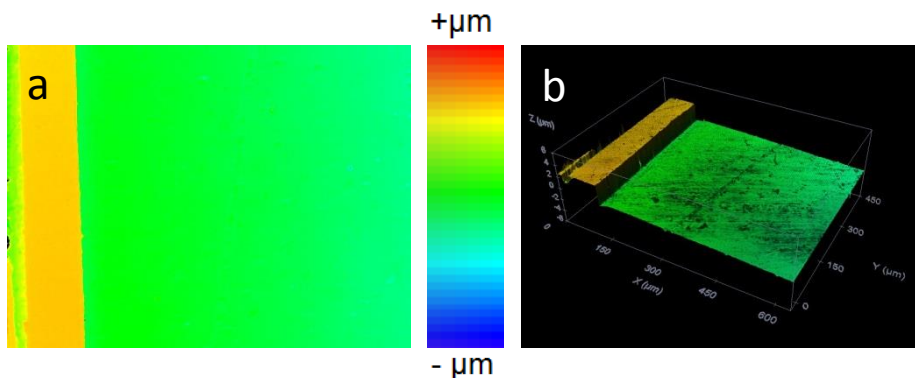


Figura 21.- (a) Imatge de contorn topogràfic de la zona estudiada. (b) Imatge topogràfica de la zona estudiada.

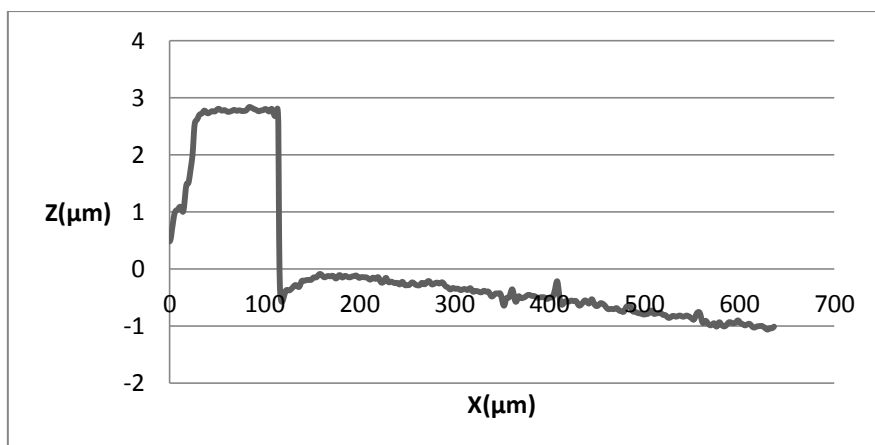


Figura 22.- Imatge del perfil de la zona estudiada.

4.2 Experiment 2: Modificació dels dominis per tractament tèrmic

Un cop visualitzats els dominis que presenten els cristalls, es va procedir al seu tractament al forn vertical per tal de modificar els dominis, com en el treball de Angert *et al.* [32]. Per fer-ho es va procedir de la següent manera:

1. Es poleixen els cristalls de tal forma que es pugui apreciar el gruix del domini.
2. Es prenen imatges de la zona polida per tal de tenir una referència prèvia.
3. S'ataca químicament amb KOH/KNO₃ durant 10 min a 373 K per tal de revelar fins on arriba el domini inicial que tenia el cristall.
4. Es prenen imatges de la zona atacada per tal de veure fins on arriba el domini.
5. El cristall es posa dins el forn i es puja la temperatura fins a 1196 K amb un velocitat d'escalfament de 2°/min. I es deixa a 1196 K durant 30 hores. Després es baixa la temperatura a temperatura ambient a una velocitat de 2°/min.
6. Altra volta es prenen imatges de la zona polida i atacada per veure si s'aprecia algun canvi.
7. S'ataca químicament el cristall per segona vegada amb KOH/KNO₃ durant 10 minuts a 373 K per tal de revelar si la inversió ha ocorregut o no.

4.2.1 Hipòtesis

En principi, segons el que troba Angert [32], en aplicar un tractament tèrmic en aire sobre un cristall de la família del KTP com el RTP, s'hauria de poder apreciar una reversió del domini de c^+ a c^- . És a dir, que tal i com es fa l'experiment, allà on hi ha un domini c^+ , un cop fet el tractament, hauria d'haver-hi un domini c^- . En aquest treball, la visualització del domini es fa mitjançant atac químic i no amb mesures piezoelèctriques com diu Angert, es per això que es plantegen les següent hipòtesis:

4.2.1.1 Hipòtesi 1: Igualtat de velocitat d'atac químic entre el domini natural c^- i el creat després del tractament tèrmic

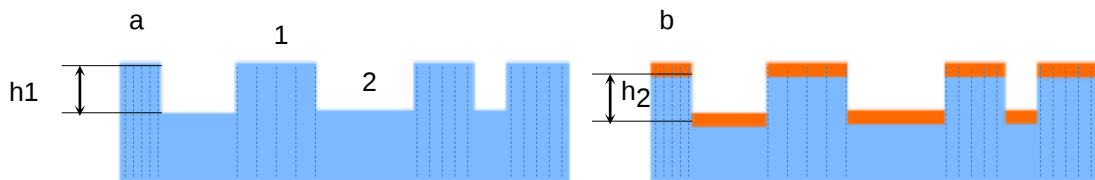


Figura 23.- (a) Cristall sense atacar després del tractament tèrmic. (b) Cristall atacat després del tractament tèrmic. Amb punts es presenta el c^+ i llis es presenta el c^- .

El que es presenta en la Figura 23 és una representació del que pot passar quan es tracta tèrmicament el cristall. Aquest cristall està polit i atacat, i per això s'aprecien canvis en l'altura de la superfície. Com que es posa dins el forn amb un atac previ fet, i en sortir del forn es torna a atacar, s'aprecien els salts d'altura que es mostren. En taronja, es representa el que hauria d'haver canviat el domini, i que per tant, en fer el següent atac químic, s'atacarà. Però si hom es fixa en les distàncies abans i després, apreciarà que si l'atac químic consumeix a la mateixa velocitat tan a la superfície de les zones 1 i 2, això donarà lloc a l'h1 és igual a h2, i per tant, es

donarà compte de que visiblement no es pot mesurar el gruix de domini que s'ha revertit. Si que pot saber de si s'ha revertit o no ja que es veurà la superfície malmesa per l'atac químic. La presència de zones atacades químicament hauria de donar informació de la reversibilitat del domini.

4.2.1.2 Hipòtesi 2: Diferents velocitats d'atac químic entre el domini natural c^+ i el creat després del tractament tèrmic

Cas 1. $h_1 > h_2$

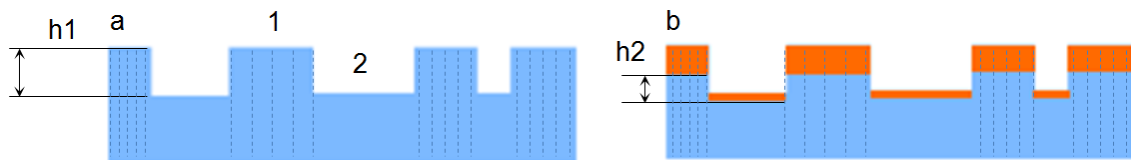


Figura 24.- (a) Cristall atacat i passat pel forn. (b) Cristall atacat, passat pel forn i tornat a atacar. Amb punts es presenta el c^+ i llis es presenta el c^- .

En aquest cas, la velocitat d'atac sobre la superfície 1 és major que la velocitat d'atac sobre la superfície 2. Això seria plausible en el cas, per exemple del domini del substrat 2, veure Figura 24, on l'espai entre domini i domini és molt petit. Això dificultaria l'accés de l'agent químic i seria lògic pensar que ataqués la superfície 2 amb menys velocitat que la 1.

Cas 2. $h_1 < h_2$

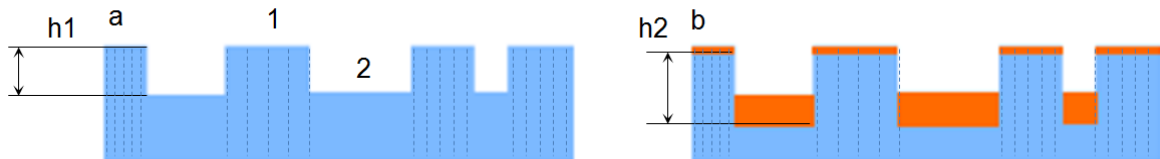


Figura 25.- (a) Cristall atacat i passat pel forn. (b) Cristall atacat, passat pel forn i tornat a atacar. Amb punts es presenta el c^+ i llis es presenta el c^- .

En aquesta situació, veure Figura 25, la velocitat d'atac sobre la superfície 1 és menor que sobre la superfície 2, la qual cosa no sembla molt lògic, ja que en principi no hi ha cap impediment físic perquè això es doni.

4.2.2 Resultats experiment 2

Aquestes son les zones atacades per segona vegada per tal de veure la reversibilitat del domini.

4.2.2.1 Substrat 1

Es veu de forma inequívoca que el tractament tèrmic ha modificat la superfície del cristall. Presenta una rugositat de 3.486 μm .

Aquesta superfície atacada pot ser deguda, o bé, a que el domini s'ha revertit, ja que sinó la zona del domini c^+ , en groc a la Figura 26 a i b, no s'hauria d'haver atacat; o bé, que l'atac tèrmic de la superfície és a tota la mostra, i fa que aquesta sigui més susceptible a la superfície. Si hom es fixa en la Figura 27, es pot apreciar que hi ha diferència entre el salt que feia abans del tractament. La h_2 es aprox. $8.1\ \mu\text{m}$, per tant, si realment s'hagués revertit el domini, estaríem en el cas de la hipòtesis 1. El problema que ens trobem ara en aquesta zona és que tot i estar ubicada, no tenim una imatge prèvia de la mateixa zona. Però el perfil que veiem en la Figura 18 b, respecte al que es veu ara en la Figura 27. Tot i en fer la topografia, hi ha certes zones que queden negres. És a dir, són pous de llum, o bé que no reflecteixen o bé que són molt profunds.

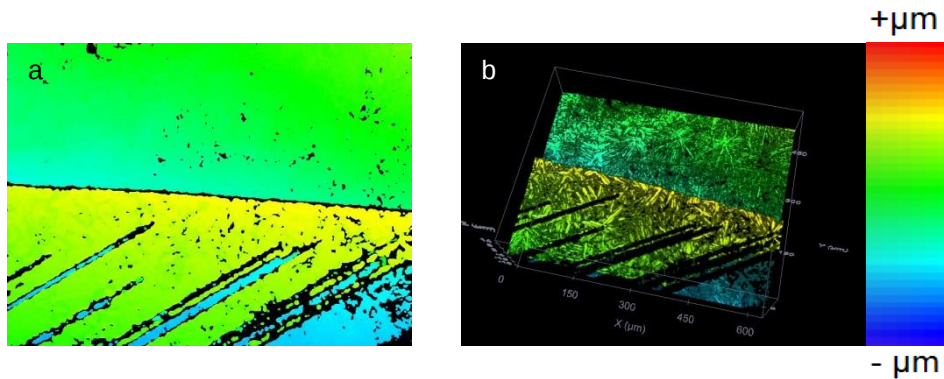


Figura 26.- (a) Imatge de contorn topogràfic de la zona estudiada. (b) Imatge topogràfica de la zona estudiada.

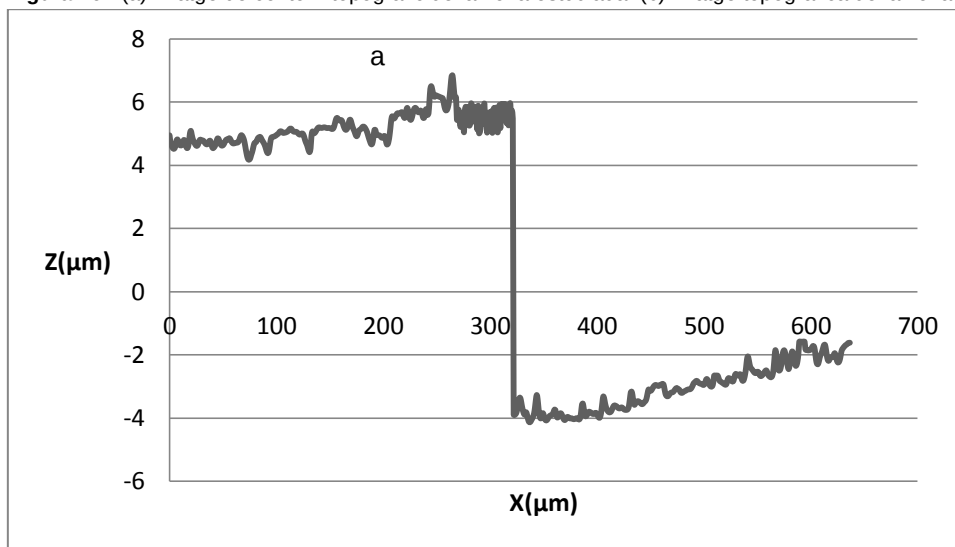


Figura 27.- Perfil de la zona estudiada.

4.2.2.2 Substrat 2

Aquí el que cal remarcar és que les Figura 28, Figura 29, Figura 30 i Figura 31 corresponen a una zona concreta de la Figura 19. S'aprecia un fet més que interessant que es present a la resta de la zona del domini ferroelèctric, i és que sembla que ha començat a recristal·litzar sobre la superfície degut al tractament tèrmic, ja que s'aprecia un cristall amb la mateixa morfologia esperada per un RTP sense dopar.

Pel que fa a la resta, s'aprecien zones negre que, com en la Figura 26, impedeixen un clar anàlisi de la superfície. Aquí ha més ha estat impossible salvar aquest obstacle i en el perfil que es presenta en la Figura 31, pràcticament no s'aprecia el salt d'altura. Tot i que aproximadament és de $6.5\ \mu\text{m}$. Per tant, es planteja que aquest cas la hipòtesi 2 cas 1 seria la

correcta, ja que $h_1 > h_2$, veure Figura 24. També es mostren dues imatges Figura 30 a) i b), on s'aprecia amb ESEM [Annex 1], la rugositat de la superfície, que és de 606.64 nm.

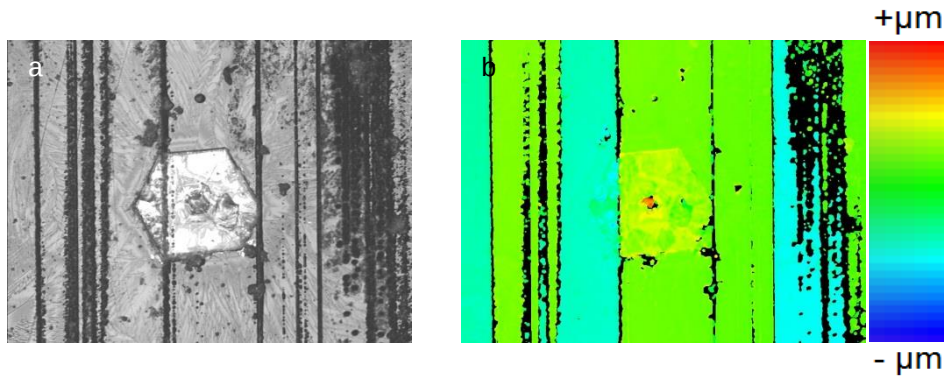


Figura 28.- (a) Imatge de la zona estudiada abans del tractament tèrmic. (b) Imatge de contorn topogràfic de la zona estudiada abans del tractament tèrmic.

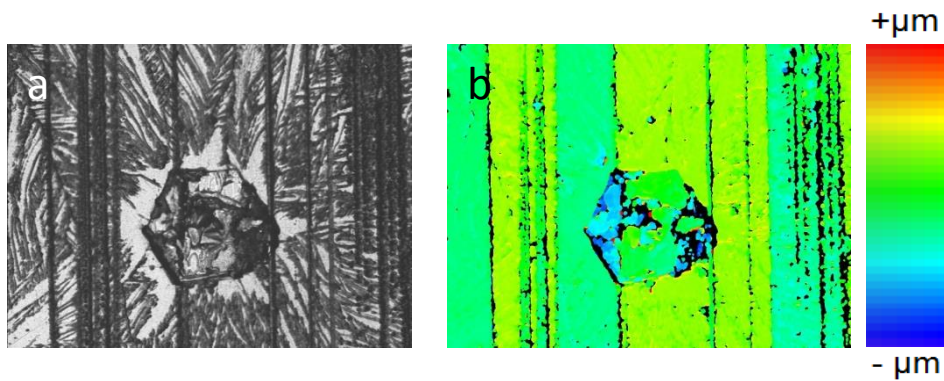


Figura 29.- (a) Imatge de la zona estudiada després del tractament tèrmic. (b) Imatge de contorn topogràfic després del tractament tèrmic de la zona estudiada.

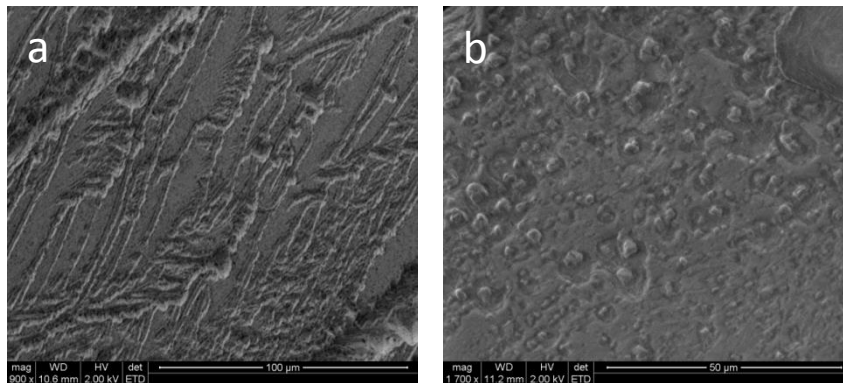


Figura 30.- a) i b) Imatges de la superfície del cristall un cop fet el tractament tèrmic.

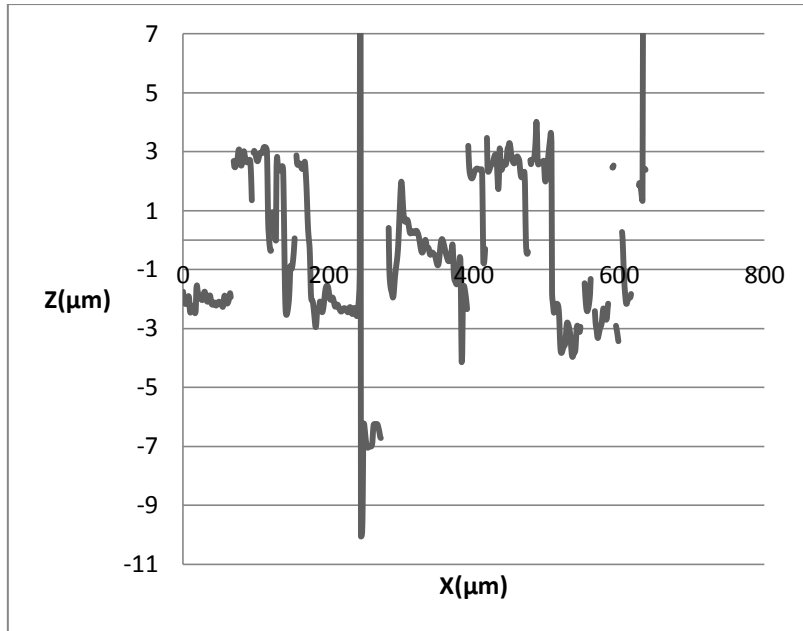


Figura 31.- (a) Imatge topogràfica de la zona estudiada. (b) Perfil de la zona estudiada.

4.2.2.3 Epitàxia

En el cas de l'epitàxia, no se sap del tot si la zona correspon a la zona estudiada anteriorment, veure Figura 21, però tot fa pensar que sí, tot i que potser desplaçada unes dècimes de micra amunt o avall. Així doncs, si s'observa amb deteniment, ni la Figura 32 ni la Figura 33 corresponen a cap hipòtesi plantejada anteriorment, i ens fa plantejar una nova hipòtesi. Aquesta seria que sota el domini ferroelèctric c^- hi ha un domini ferroelèctric c^+ , i que en estar protegit pel c^- , no s'ha convertit degut al tractament tèrmic, però que es revela quan es fa l'atac. D'aquesta manera es veu com el que abans del tractament era un c^+ s'ha convertit a c^- i s'ha degradat degut a l'atac químic, i el que abans era un c^+ envoltat per un c^- , ara és un c^+ ja que l'atac químic li ha retirat la capa protectora del c^- , veure Figura 35. Aquí però, es podria dir que la velocitat d'atac ha estat de $0.8 \mu\text{m}/\text{min.}$, ja que si contem les $6 \mu\text{m}$ d'abans i les aproximadament $2 \mu\text{m}$ que ha disminuït ara, veure Figura 34, fan un total de $8 \mu\text{m}$ disminuïdes en total.

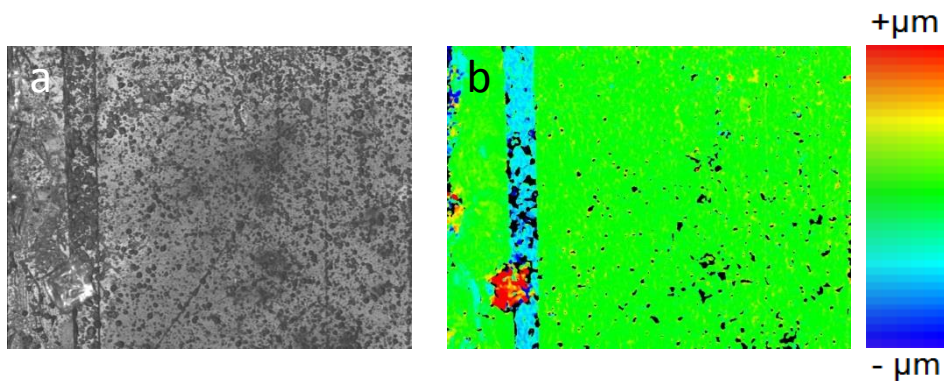


Figura 32.- (a) Imatge de la zona estudiada (b) Imatge de contorn de la zona estudiada.

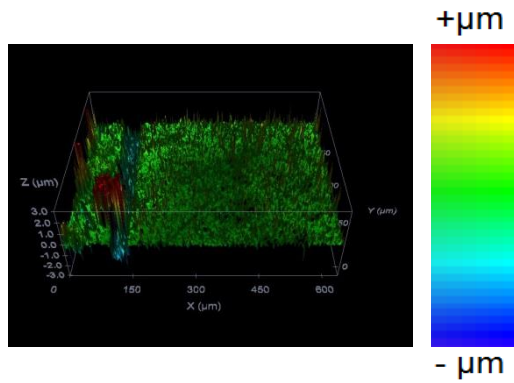


Figura 33.- Imatge topogràfica de la zona estudiada.

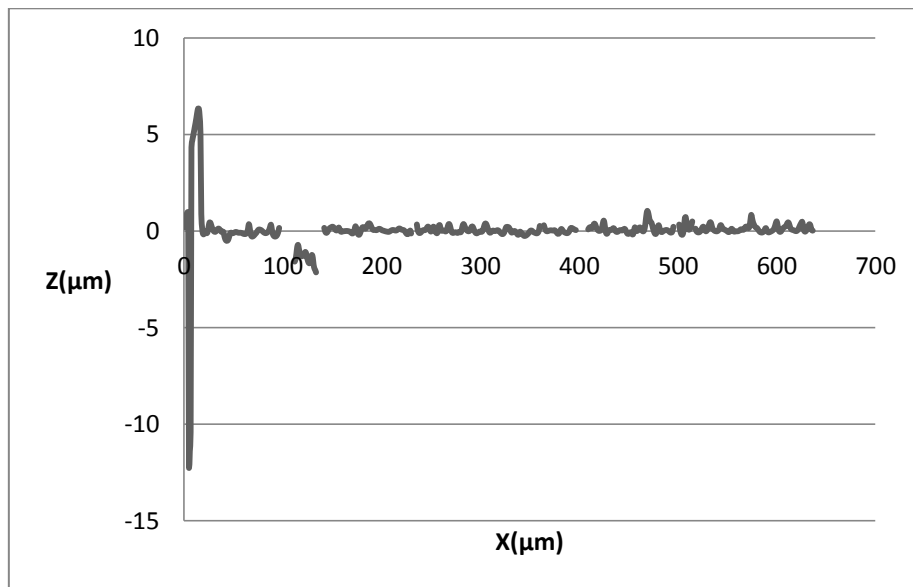


Figura 34.- Perfil de la zona estudiada,

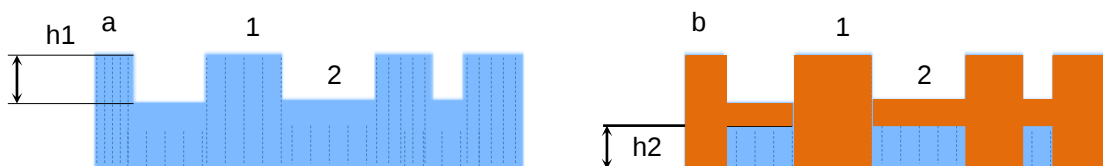


Figura 35.- Hipòtesi a posteriori. (a) Cristall atacat i passat pel forn (b) Cristall atacat, passat pel forn i tornat a atacar. Amb punts es presenta el c^+ i llis es presenta el c^- .

4.3 Experiment 3: modificació dels dominis i visualització no destructiva

En aquest experiment el que s'intenta és la visualització dels dominis ferroelèctrics sense la necessitat d'atacar la superfície del cristall. S'ha procedit al seu estudi prèviament al ESEM.

Les imatges i els resultats donaran una idea qualitativa del que s'és capaç de veure amb la tècnica ESEM. Per evitar l'atac químic, i per tant, la destrucció d'una part del cristall.

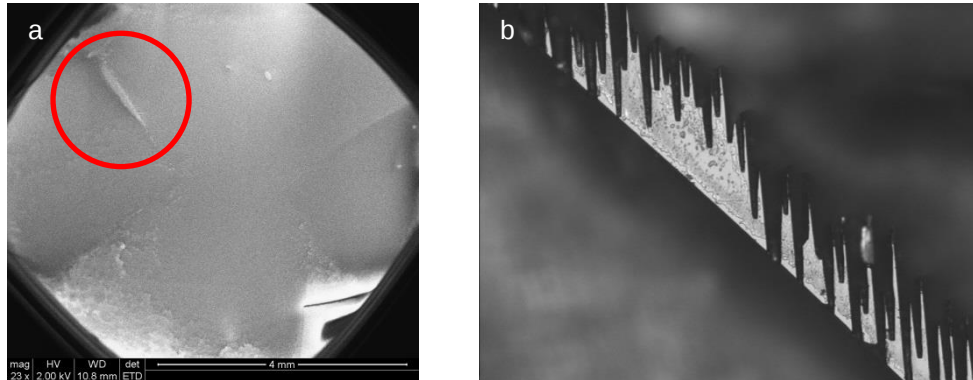


Figura 36.- (a) Imatge capturada a ESEM amb una potencia de feix de 2 kV i en buit alt (High Vacuum (HV)).

Després d'observar les mostres a ESEM, fer etching i observar-les de nou al confocal, es pot concloure que s'és certament capaç de veure dominis en ESEM, ja que si s'observa el cercle vermell de la Figura 36(a) es veu clarament una zona molt més brillant que les altres, i aquesta mateixa zona, un cop atacada i observada al microscopi confocal-interferomètric, es pot apreciar clarament que és un domini c^+ , ja que l'atac químic no ha atacat aquesta zona mentre si que ha atacat la resta del cristall.

Al igual que l'experiment 2, es sotmet el cristall de RTP a un tractament tèrmic, i després es comparen les seves imatges ESEM, abans i després del tractament..

Si es fan anàlisi amb ESEM per tal de visualitzar els dominis, i el canvi que han patit, es veu que realment el domini ha disminuït, veure Figura 37. Ara bé, només es pot mesurar una de les dimensions del domini ja que és molt difícil mantenir la mateixa posició i mesurar el mateix punt. A més, s'ha de contar el factor humà, ja que aquestes mesures es prenen amb el programa ImageJ [37], i l'inici i final de la línia el determina l'ull humà.

Si a més a més observem amb deteniment la superfície, apreciem una rugositat similar a la dels cas anteriorment mencionat, veure Figura 30, on apareixia un petit cristall amb la mateixa orientació que la mostra, igual que en el cas que tractem, veure Figura 38 a), b) i c). Aquesta policristal·linitat aparent a la superfície, podria ser semblant a la ja observada per Carvajal *et al.* On observaren la formació d'una capa policristal·lina de sub-micromètriques partícules de TiO₂ producte de la descomposició del RTP després d'un tractament tèrmic i d'ablació làser [38].

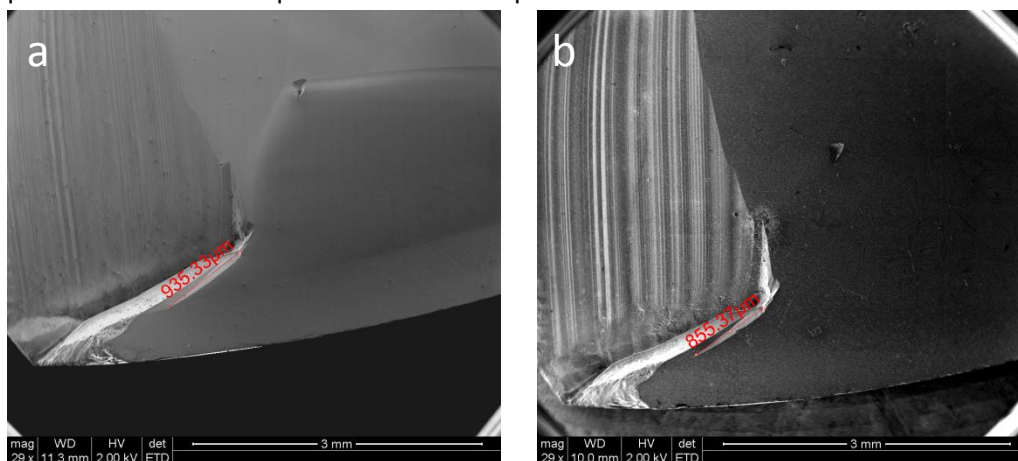


Figura 37.- (a) Imatge a ESEM abans del tractament tèrmic. (b) Imatge a ESEM després del tractament tèrmic.

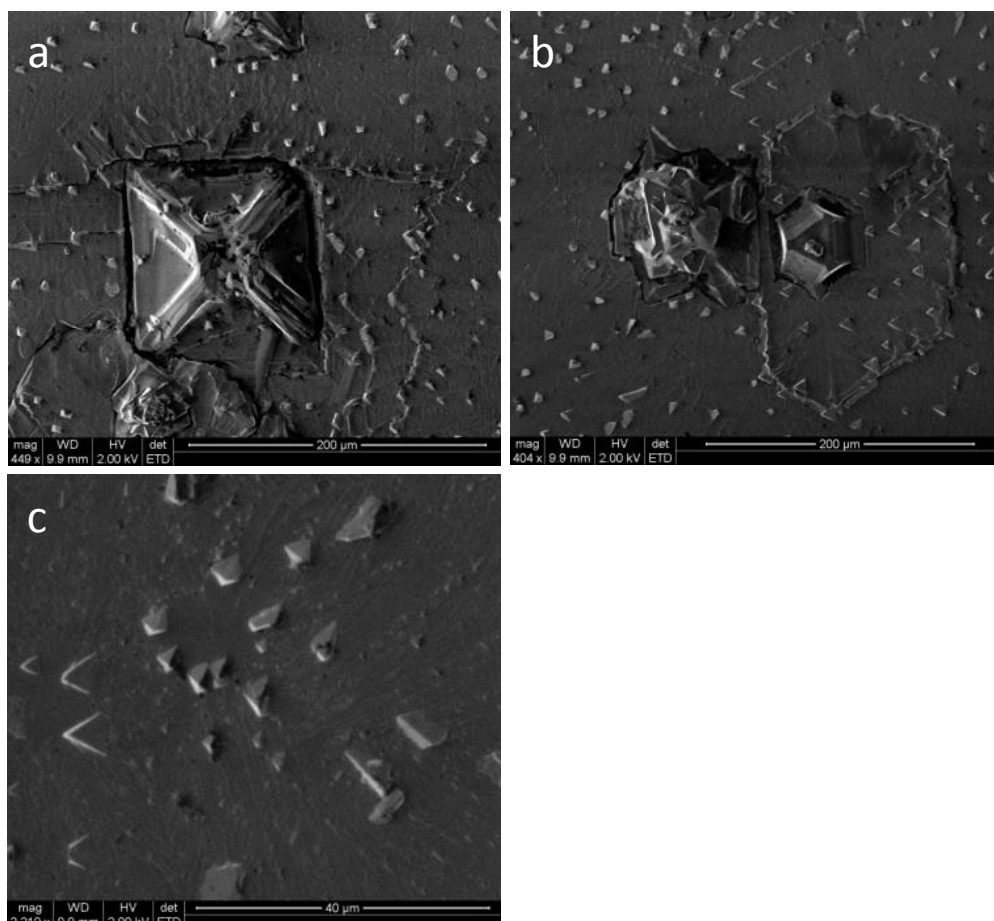


Figura 38.- (a), (b) i (c) Defectes presents en la superfície apareguts després del tractament tèrmic.

5 Conclusions

- En relació a la presència de dominis ferroelèctrics en els substrats de RTP, s'han observat que les mostres són multidomini.
- Aparentment les epitàxies de Nb:Yb.RTP també són multidomini.
- Els dominis ferroelèctrics observats, al contrari al que majoritàriament es diu a la bibliografia no són sempre paral·lels a la direcció b cristal·logràfica; s'han pogut observar dominis ferroelèctrics microscòpics, situats als extrems del cristall, i dominis ferroelèctrics que apareixen a les fronteres dels sectors de creixement Figura 36.
- D'altra banda, es veu que les velocitats d'atac químic són reproduïbles. En substrat 1, la velocitat d'atac és d'aproximadament 1.7 µm/min pel que fa al substrat 2, la velocitat d'atac és d'aproximadament 1µm/min, i finalment, en l'epitàxia, la velocitat és de 0.7 µm/min aproximadament.
- S'ha observat que la velocitat augmenta de forma considerable si es realitza una bateria d'atacs curts en comptes d'un únic atac químic llarg, ja que en el substrat 1, és va atacar durant 1 min., després es va netejar, i es va tornar a atacar 5 min. més. Això va donar com a resultat el mateix grau d'atac que en el substrat 2, 10 µm.
- Després del tractament tèrmic, és difícil assegurar que hi hagi una disminució de la grandària del domini c^+ ; o bé es compleix alguna de les hipòtesis descrites i la visualització dels dominis per atac químic és no concloent; o a més a més, com que després del tractament tèrmic es produeix una alteració a la superfície del cristall (policristal·linitat, possible presència de TiO₂...), l'atac químic pot respondre no tan sols a dominis diferents, si no també a aquesta creació de defectes superficials.
- Per tal de poder estudiar si realment hi ha una reversibilitat del domini amb la temperatura, seria necessària utilitzar una metodologia no destructiva de visualització dels dominis.
- Tot i això, s'ha de tenir present que la alteració superficial després del tractament tèrmic podria fer que aquesta metodologia fos inviable.

Conclusions

- *In relation to the presence of ferroelectric domains in RTP substrates it has been observed that the samples are multidomain.*
- *Apparently Nb:Yb.RTP epitaxies are also multidomain.*
- *Observed ferroelectric domains, contrary to what is most written in the literature, are not always parallel to the crystallographic b direction; microscopic ferroelectric domains have been observed located at the ends of the crystal and ferroelectric domains that appear on the borders of growth sectors Figure 36.*
- On the other hand, it shows that the etching rates are reproducible. In the first substrate, etching rate is about 1.7 µm/min with respect to the substrate 2, etching rate is approximately 1µm/min, and finally, in the epitaxy, the rate is 0.7 µm/min approximately.*
- It has been found that the etching rate increases significantly if a battery of short attacks is carried out instead of a single long chemical etching, as in the substrate 1 was attacked for 1*

min, then wiped out and then attacked again 5 more min. This resulted a similar degree of etching, in the second substrate, 10 microns.

- After the annealing, it is difficult to ensure that there is a decrease in the size of the domain c+; or the assumptions described are accomplished and visualization domain to chemical attack is inconclusive; furthermore, as after the annealing an alteration occurs on the surface of the crystal (polycrystalline, possible presence of TiO₂ ...), etching can respond, not only to different domains, but also, to this creation of surface defects.

- In order to study whether there really is a domain reversibility with temperature, it would be necessary to use a non-destructive method of visualizing domains.

- However, please note that the surface alteration, after the annealing, could make this approach be unviable.

6 Annexes

6.1 Annex 1.- Tècniques microscòpiques

6.1.1 Microscopi òptic confocal-interferomètric

El microscopi òptic confocal-interferomètric, veure Figura A 1, que s'ha utilitzat per a l'estudi de la superfície i per als perfils de rugositat i topografies és el Sensofar Plμ 2300. Aquest microscopi combina la microscòpia confocal i la interferomètrica. La microscòpia confocal es basa en fer incidir un raig de llum sobre la mostra, i captar només aquells rajos reflectits en el pla focal, i elimina aquells que provenen de plans fora del pla focal. Amb això s'aconsegueix una gran resolució en qualsevol tipus d'augment. Pel que fa a la microscòpia interferomètrica, la tècnica es basa en fer incidir un raig de llum sobre la mostra i un altre sobre un mirall de referència. Els dos feixos resultants són recollits per una càmera i permet un escombrat tridimensional de la mostra [39]. En la Figura A.1 es mostra una fotografia de l'equip utilitzat en aquest treball.



Figura A 1.- Microscopi òptic confocal-interferomètric Sensofar Plμ 2300.

6.1.2 Microscòpia electrònica d'escombrat ambiental (ESEM)

La microscòpia electrònica d'escombrat ambiental o ESEM (*Environmental Scattering Electron Microscopy*), veure Figura A 2, és la mateixa tècnica que la microscòpia electrònica d'escombrat o SEM (*Scattering Electron Microscopy*) però amb lleugeres millores. Mentre amb un SEM es treballa en condicions de buit, amb mostres completament seques i metal·litzades, la qual cosa condiciona molt la manera de treballar i les mostres que es poden veure, amb l'ESEM no és necessari. Aquest permet treballar en condicions ambientals, és a dir, amb baix buit, mostres biològiques sense tractament previ o poc conductores. Igual que en el SEM, en el ESEM podem analitzar químicament les mostres amb l'analitzador EDX quantitatiu [40].



Figura A 2.- Microscopi ESEM.

El ESEM utilitza un feix d'electrons accelerats per un conjunt d'electroïmans, que en impactar sobre una mostra generen una ona electromagnètica proporcionalment inversa a la velocitat. Com a resultat, aquesta ona electromagnètica és varis ordres de magnitud més baixa que la de la llum visible. Aquesta radiació és captada per un detector per crear una imatge tridimensional de la mostra.

6.2 ANNEX 2. Formulari RTP d'empreses

RTP és un material àmpliament utilitzat per a aplicacions electroòptiques quan es requereixen commutacions de voltatge baixes.

El RTP és un material cristal·lí molt atractiu perquè no és sensible a la humitat, es fàcil de manipular i de dipositar-li capes a sobre, i que presenta uns elevats coeficients electroòptics que el fan un material ideal per a celes *Pockels* de baix requeriment de voltatge.

És a més transparent entre 0.4 i 3.5 μm , i per tant és ideal per a la seva utilització en làsers.

Totes aquestes qualitats i estan detallades a les taules 1, 2, 3 i 4 [41].

Flatness	$\lambda/8$ @ 633 nm
Parallelism	< 20 arcsec
Perpendicularity	< 5 arcmin
Angle tolerance	< 30 arcmin
Aperture tolerance	± 0.1 mm
Surface quality	10/5 scratch & dig per MIL-O-13830A
Clear aperture	90% of full aperture

Taula 1.- Especificacions estàndard del RTP comercial. EKSMA Optics

Crystal structure	orthorhombic
Point group	mm2
Space group	Pna2 ₁
Lattice constants, Å	a = 6.404, b = 10.616, c = 12.814, z = 8
Density, g/cm ³	3.01
Melting point, °C	1172
Transition temperature, °C	936
Mohs hardness	5
Thermal expansion coefficients, °C ⁻¹	$\alpha_x = 11 \times 10^{-6}$, $\alpha_y = 9 \times 10^{-6}$, $\alpha_z = 0.6 \times 10^{-6}$
Thermal conductivity, W/m*K	13
Not hygroscopic	

Taula 2.- Especificacions físiques del RTP comercial. EKSMA Optics

Transparency	350–4400 nm	
Refractive indices	at 1064 nm	at 532 nm
	$n_x = 1.7404$	$n_x = 1.7797$
	$n_y = 1.7479$	$n_y = 1.7897$
	$n_z = 1.8296$	$n_z = 1.8877$
Thermo-optic coefficients in 0.4 – 1.0 μm range	$\partial n_x / \partial T = 1.1 \times 10^{-5} \text{ (K)}^{-1}$	
	$\partial n_y / \partial T = 1.3 \times 10^{-5} \text{ (K)}^{-1}$	
	$\partial n_z / \partial T = 1.6 \times 10^{-5} \text{ (K)}^{-1}$	
Wavelength dispersion of refractive indices	$n_x^2 = 3.0067 + 0.0395/(\lambda^2 - 0.04251) - 0.01247 \cdot \lambda^2$	
	$n_y^2 = 3.0319 + 0.04152/(\lambda^2 - 0.04586) - 0.01337 \cdot \lambda^2$	
	$n_z^2 = 3.3134 + 0.05694/(\lambda^2 - 0.05941) - 0.016713 \cdot \lambda^2$	

Taula 3.- Propietats òptiques del RTP comercial. EKSMA Optics

Phase matching range for:

Type 2 SHG in x-y plane	0.99÷1.08 μm
Type 2 SHG in x-z plane	1.1÷3.4 μm
Type 2, SHG@1064 nm, cut angle $\theta=90^\circ$, $\phi=23.5^\circ$	
Walk-off	4 mrad
Angular acceptances	$\Delta\theta = 55 \text{ mrad} \cdot \text{cm}$
	$\Delta\phi = 10 \text{ mrad} \cdot \text{cm}$

Thermal acceptance	$\Delta T = 22 \text{ K} \cdot \text{cm}$
Spectral acceptance	$\Delta \nu = 0.56 \text{ nm} \cdot \text{cm}$
Up to 80% extracavity SHG efficiency	
Effective nonlinearity	
x-y plane	$d_{\text{eoe}} = d_{\text{oeo}} = d_{15} \sin^2 \varphi + d_{24} \cos^2 \varphi$
x-z plane	$d_{\text{oe0}} = d_{\text{e0o}} = d_{24} \sin \theta$
	$d_{31} = \pm 1.95 \text{ pm/V}$ $d_{32} = \pm 3.9 \text{ pm/V}$
	$d_{33} = \pm 15.3 \text{ pm/V}$ $d_{24} = d_{32}$ $d_{15} = d_{31}$
Damage threshold	$> 500 \text{ MW/cm}^2$ for pulses $\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 10 \text{ ns}$, 10 Hz , TEM_{00}

Taula 4.- Propietats no lineals del RTP comercial. EK SMA Optics

7 Referències

- [1] Zukauskas, A.; QPM Devices in KTA and RKTp (Tesis doctoral). Department of Applied Physics KTH-Royal Institute of Technology, **2014**, Estocolm, Suècia, 25-28.
- [2] Angert, N.; Tseitlin, M.; Kaplun, L.; Yashchin, E. & Roth, M.; Ferroelectric domain reversal in KTP crystals by high-temperature treatment, *Ferroelèctrics*, Gordon and Breach Science Publishers, S.A., **1994**, Vol.157, 117-122.
- [3] Dhanaraj, G.; Byrappa, K.; Prasad, V.; Dudley, M.; *Springer Handbook of Cristal Growth*, editorial Berlin Heidelberg, **2010**, capítol 20.
- [4] Hagerman, M. E.; Poeppelmeier, K. R.; Review of the Structure and Processing-Defect-Property Relationships of Potassium Titanyl Phosphate: A Strategy for Novel Thin-Film Photonic Devices, *Chemistry of Materials*, ACS Publications, **1995**, Vol. 7, 602-621.
- [5] Authier, A.; *International Tables for Crystallography*, Volume D: Physical Properties of Crystals, Kluwer Academic Publisher, Dordecht/Boston/Londres, Primera edició, **2003**.
- [6] Saleh, B. E. A.; Teich, M. C.; *Fundamentals of Photonics*, **2007**, 2a edició, capítol 18, 696-735.
- [7] Altechna, http://www.altechna.com/product_details.php?id=258&product_name=KTP+Crystals (visitada el dia 24-05-2016 a les 08:31)
- [8] Butt, M. A.; Pujol, M. C.; Solé, R.; Ródenas, A.; Lifante, G.; Wilkinson, J. S.; Aguiló, M.; Díaz, F.; Channel waveguides and Mach-Zehnder structures on RbTiOPO₄ by Cs⁺ ion Exchange, *Optical Society of America*, **2015**.
- [9] Hirohashi, J.; Characterization of domain switching and Optical damage properties in ferroelectrics, (Tesis doctoral), Department of Applied Physics, Royal Institute of Technology, **2006**, Estocolm, Suècia.
- [10] Thomas, P. A.; Mayo, S. C.; Watts, B. E.; Crystal structures of RbTiOAsO₄, KTiO(P_{0.58}As_{0.42})O₄, RbTiOPO₄ and (Rb_{0.465}K_{0.535})TiOPO₄, and analysis of pseudosymmetry in crystals of the KTiOPO₄ family, *Acta Crystallogr. B*, **1992**, 48(4), 401-407.
- [11] Zhang, K.; Wang, X.; Structure sensitive properties of KTP-type crystals, *College of Environmentand Enery Engineering, Beijing Polytechnic Univeristy*, **2001**, Beijing, Xina.
- [12] Stolzenberger, R.; Sripsick, M.; *Proc. SPIE*, **1999** 3610, 23.
- [13] Bierlein, J. D.; Vanherzeele, H.; Potassium titanyl phosphate: properties and new applications, *J. Opt. Soc. Am. B*, Abril **1988**, Vol. 6, No.4.
- [14] Carvajal, J. J.; Ciatto, G.; Mateos, X.; Schmidt, A.; Griebner, U.; Petrov, V.; Boulon, G.; Peña, A.; Pujol, M. C.; Aguiló, M.; Díaz, F.; Broad emission band of Yb³⁺ in the nonlinear Nb:RbTiOPO₄ crystal: origin and applications. *Opt. Express*, **2010**, 18, 7228-7242.
- [15] M. Roth, *Springer Handbook of Crystal Growth. Stoichiometry and Domain Structure of KTP-Type Nonlinear Optical Crystals*, Dhanaraj, G.; Byrappa, K.; Prasad, V.; Dudley, M.; eds. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**, Chapter 20, pp. 691-723.

- [16] Voronkova, V. I.; Yanovskii, V. K.; Losevskaya, T. Y.; Stefanovich, S. Y.; Electrical and nonlinear optical properties of KTiOPO₄ single crystals doped by Nb or Sb. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*(3), 1954–1958.
- [17] Peña, A.; Ménaert, B.; Boulanger, B.; Laurell, F.; Canalias, C.; Pasiskevicius, V.; Segonds, P.; Félix, C.; Debray, J.; Pairis, S.; Template-growth of periodically domain-structured KTiOPO₄ [Invited]. *Opt. Mater. Express*, **2011**, *1*(2), 185–191.
- [18] Zumsteg, F. C.; Bierlein, J. D.; Gier, T. E.; *J. appl. Phys.*, **1976**, *47*, 4980.
- [19] Bierlein, J. D.; Ahmed, F.; *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 1322.
- [20] Miller, R.; Weinreich, G.; *Phys. Rev.*, **1960**, *111*, 1460.
- [21] Rosenman, G.; Urenski, P.; Agronin, A.; Arie, A.; Rosenwaks, Y.; *Applied Physics Letters*, **2003**, *82*, 3934–3936
- [22] Shi, L. P.; Chrosh, J.; Wang, J. Y.; Lin, Y. G.; *Crys. Res. Technology*, **1992**, *27*, K76.
- [23] Laurell, F.; Roelofs, M. G.; Bindloss, W.; Hsiung, H.; Suna, A.; Bierlein, J. D.; Detection of ferroelectric domain reversal in KTiOPO₄ waveguides, *J. Appl. Phys.*, **1992**, *71*, 4664.
- [24] Canalias, C. Domain Engineering in KTiOPO₄, (Tesis doctoral) Laser Physics and Quantum Optics, Royal Institute of Technology, **2005**, Estocolm, Suècia.
- [25] Korkishko, Y. N.; Fedorov, V. A.; *Ion Exchange in Single Crystals for Integrated Optics and Optoelectronics*, Cambridge International Science Publishing, **1999**.
- [26] Le Bihan, R.; Maussion, M.; *C. R. Acad. Sci.*, **1971**, 272B, 1010.
- [27] Le Bihan, R.; Sella, C.; unpublished.
- [28] Maussion, M.; Le Bihan, R.; *Ferroelèctrics*, **1976** *13*, 465.
- [29] Le Bihan, R.; *Ferroelèctrics*, **1989**, *97*, 19.
- [30] Aristov, V.; Kokhanchik, L.; *Ferroelèctrics*, **1992** *126*, 353.
- [31] Sogr, A.; *Ferroelèctrics*, **1989** *97*, 47.
- [32] Angert, N.; Tseitlin, M.; Kaplun, L.; Yashchin, E.; Roth, M.; *J. Cryt. Growth.*, **1994**, *142*, 117.
- [33] Satyanaryan, M. N.; Bhat, H. L.; *idib.*, **1997**, *181*, 281.
- [34] Liu, X.; Kitamura, K.; Terabe, K.; *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 142906.
- [35] Canalias, C.; Hirohashi, J.; Pasiskevicius, V.; Laurell, F.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 124105.
- [36] [http://www.shapesoftware.com/00_Website_Homepage/]
- [37] Rasband, W.; ImageJ (1.46r), [software] National Institute of Health, USA; <http://imagej.nih.gov/ij>

[38] Carvajal, J. J.; Raj Kumar, G.; Massons, J.; Vázquez de Aldana, J. R.; Gallardo, I.; Moreno, P.; Roso, L.; Díaz, F.; Aguiló, M.; Formation of polycrystalline TiO₂ on the ablated surfaces of RbTiOPO₄ crystals by thermal annealing, CrystEngComm, **2014**, 16, 4281-4288.

[39] Sensofar, non-contact optical 3D surface metrology.
<http://www.sensofar.com/news/launch-plu-2300/> (visitada el dia 18/05/2016 a les 12:23).

[40] Patología+rehabilitación+construcción.
<http://www.patologiasconstruccion.net/2014/11/microscopia-electronica-de-barrido-iii-esem-vs-sem/> (visitada a les 16:17 del dia 19/05/2016)

[41] Eksma Optics. <http://eksmaoptics.com/nonlinear-and-laser-crystals/nonlinear-crystals/potassium-titanyl-phosphate-ktp-crystals/> (visitada el dia 24/05/2016 a les 07:53).