

# 电流调制法制备聚片多畴 $\text{LiNbO}_3$ 晶体

洪 静 芬 杨 永 顺  
(南京大学固体物理研究所)

## 提 要

当用直拉法生长掺杂的  $\text{LiNbO}_3$  单晶体时,使一脉冲电流通过固液界面,观察到晶体中铁电畴组态的变化。测定了调制电流与正、负交替铁电畴组态的一一对应关系。用这种新方法,可以制备大面积的、具有一维周期层状铁电畴结构的  $\text{LiNbO}_3$  晶体。

## 一、引 言

我们曾用旋转生长层法,制备出聚片多畴  $\text{LiNbO}_3$  晶体<sup>[1~3]</sup>,并用它实现了非线性光学的准相位匹配,利用了  $\text{LiNbO}_3$  的非线性系数  $d_{33}$ ,层状畴的片数在 200 片范围内,光倍频转换效率提高十倍以上<sup>[4,5]</sup>。为了寻求制备大面积的、具有周期性层状畴结构  $\text{LiNbO}_3$  晶体的方法,我们对通过生长界面的脉冲电流对晶体中铁电畴的影响进行了实验研究。

F. Witt, H. C. Gatos 等人,曾在掺 Te 的 InSb 晶体生长时,引入脉冲电流通过生长界面,发现电流调制了 Te 在 InSb 晶体中的浓度<sup>[6,7]</sup>。A. Räuber 对氧化物晶体做了类似的工作。在掺 Or 的  $\text{LiNbO}_3$  晶体中,观察到对应于电流脉冲的杂质条纹。Or 的浓度受到电流调制而变化<sup>[8]</sup>。我们的工作是把通过界面的交变脉冲电流与晶体中的铁电畴变化联系起来,在掺有 Y 或 Gd 的  $\text{LiNbO}_3$  晶体中,观察到与调制电流相应的电畴组态的变化,并用这种方法制备了聚片多畴  $\text{LiNbO}_3$  晶体。本文简要地报道这些研究结果。

## 二、实 验 方 法

### 1. 实验方法

实验所用的设备如图 1 所示,脉冲电流发生器输出单向或交变的矩形脉冲电流,一端用铂丝接到铂金坩埚底部,另一端通过一旋转滑环接到与提拉杆绝缘的籽晶杆上。脉冲电流的强度、脉宽和周期可任意调节。 $K_1$  是换向开关,转换籽晶与熔体的极性。电阻补偿器是补偿晶体生长过程中电阻的变化,使通过固液界面的电流恒定。 $R$  是模拟电阻,以便在  $K_2$  关向  $a$ ,脉冲电流通过界面之前,先把  $K_2$  关向  $b$ ,调节好脉冲电流。记录仪记下通过晶体的电流。

晶体的原料是在按同成份配比的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  中,掺入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  或  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,掺杂量为 0.2% 到 0.5% (重量百分比)。

晶体是用电子称重法直径自动控制直拉法生长的,当晶体生长到等径阶段,接入交变矩形脉冲电流。

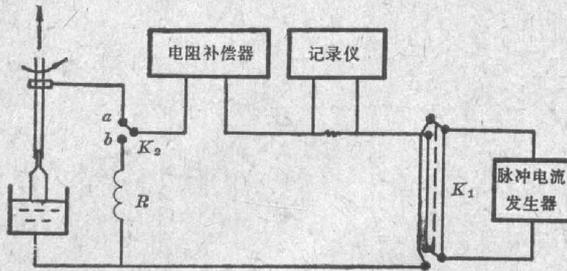


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of arrangement

Gd 的  $\text{LiNbO}_3$  晶体,沿生长方向的  $Y$  切面的铁电畴图样,图中上半部分晶体,生长时未加电场,呈现岛屿状的无规分布的铁电畴。下半部分晶体是在加交变矩形脉冲电流(电流密度为  $16 \text{ mA/cm}^2$ )下生长的。铁电畴受到电流调制,形成了有规则的片状铁电畴。

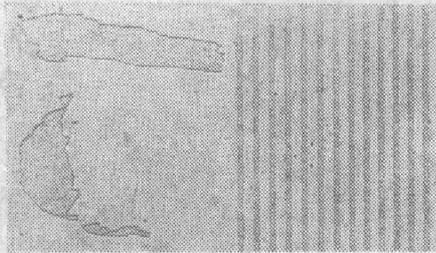


图2 矩形脉冲电流调制了铁电畴组态

Fig. 2 The ferroelectric domain structure modulated by the rectangular electric current pulses

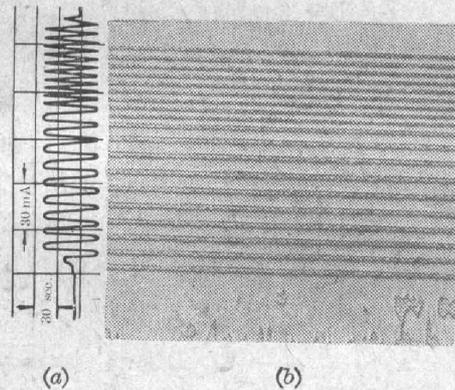


图3 调制电流与铁电畴组态一一对应关系

Fig. 3 Correspondence relation between ferroelectric domains and modulation current

(a) Current pulses applied across the growing interface of the crystal; (b) Lamellar ferroelectric domains in crystal

为了定量地研究电流与铁电畴组态变化的对应关系,所加电流的程控如图3(a)所示。先加周期为5秒的九个交变脉冲电流(正、负脉冲的脉宽相等),接着变周期为10秒,加十个脉冲后,切断电流。图3(b)是在相应的晶体中,沿生长方向的剖面显微照片(放大250倍),图中可观察到十九条片状畴(每条包含正、负畴各一片)。前九条平均宽度为  $8.4 \mu\text{m}$ ,后十条平均宽度为  $16.4 \mu\text{m}$ 。对于生长速率为每小时  $6.0 \text{ mm}$ ,它们的周期分别为5.1秒和9.9秒,与相应的脉冲电流的周期一致。以上实验结果确定了脉冲电流与电畴组态有一一对应关系。

图4是利用电流调制法制备的聚片多畴  $\text{LiNbO}_3$  晶体内,一维周期排列的片状铁电畴的显微照片。调制电流的周期为10秒,正脉冲脉宽为4秒(晶体相对熔体为正),负脉冲脉宽为6秒(晶体相对熔体为负)。获得的正负畴宽分别为  $7 \mu\text{m}$  和  $9 \mu\text{m}$ 。片状畴区贯穿整个

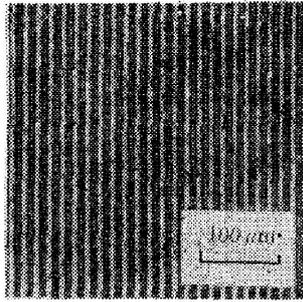


图4 一维周期排列的片状铁电畴  
Fig. 4 One dimensional periodic lamellar ferroelectric domains

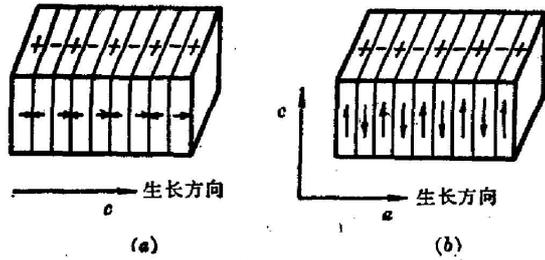


图5 不同方向生长的晶体中片状畴排列的示意图  
Fig. 5 Arrangement of lamellar ferroelectric domain with different growing orientation (schematic)  
(a) Crystal grown  $c$ -axis; (b) Crystal grown  $a$ -axis

加电流生长的晶体。片状畴与生长界面平行。当生长界面为平界面时,片状畴垂直于生长轴。我们生长了  $a$  轴和  $c$  轴不同方向的聚片多畴  $\text{LiNbO}_3$  晶体。图5为这两种轴向晶体内片状畴排列的示意图。

### 三、讨 论

#### 1. 生长工艺对片状畴均匀性和完整性的影响

保持生长速率恒定是获得均匀片状畴的首要条件,因此,要求机械提拉速率和炉膛内的温场稳定。其次,片状畴的均匀性和完整性与调制脉冲电流的周期和振幅及所掺溶质元素和浓度有关。我们的实验研究表明:调制电流的周期从几秒到几十秒的范围内,畴结构变化的响应较好,否则其完整性很差,甚至不出片状畴。因此,电流调制法适合于制备几个微米到几十微米厚的片状畴。电流强度以  $30\sim 60\text{ mA}$  (界面上的电流密度约  $10\sim 20\text{ mA/cm}^2$ ) 较为合适。大了容易在籽晶处开裂,且影响炉膛内温场的稳定。小了不易诱发片状畴。掺杂浓度在  $0.2\sim 0.5\%$  (重量比)。掺杂量过大会使“纵向干扰”(片畴局部断开)变得严重。浓度小于  $0.2\%$  则不易获得片状电畴。

在生长条件一定的情况下,正负畴宽之比与调节电流的周期有很大的关系。下表是测量的结果:

调制电流周期(秒)	16	10	6	5
正、负畴宽之比	2.8	1.8	1.2	1.1

从以上结果可以看出,在正负脉宽相等的情况下,正畴宽度大于负畴宽度。因此,对于不同的周期,适当调节正负脉宽的比例,就能获得正负畴宽相等的片状畴。

#### 2. 关于电流调节铁电畴组态的机制

为了弄清电流调节铁电畴组态的机制,我们曾做了这样的实验研究:在未掺杂的  $\text{LiNbO}_3$  晶体生长时,我们使交变脉冲电流(周期为 10 秒)通过界面,结果晶体中的铁电畴仍是无规分布的岛屿状铁电畴,未观察到片状畴;在掺杂的熔体中,通单向的脉冲电流(晶体相

对于熔体极性不变)生长的晶体中能观察到电流调制的片状畴。上面的实验事实说明了在这样短(时间为秒的量级)周期的交变电流,不能使晶体直接交叉极化为正负铁电畴,电流调制铁电畴是与掺杂有关。我们还从直径记录曲线上发现当加上电流时,生长界面处温度有变化。从电流波形的变化,反应出熔体中的杂质离子有定向迁移。这两种因素都使晶体中的杂质浓度发生变化,这与别人的研究结果是一致的<sup>[5]</sup>。由于形成周期性的溶质浓度梯度,当晶体冷却通过居里点时,诱发了片状畴。因此,电流调制铁电畴组态,与旋转条纹诱发片状畴的机制相类似<sup>[5]</sup>,是溶质非均匀分布而极化的机制。

本工作受到冯端教授热情地关心和指导,陈小华和陈小龙同学参加部分实验工作,作者致以谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 闵乃本等;《物理学报》,1981, **30**, No. 12 (Dec), 1672.
- [2] 闵乃本等;《物理学报》,1982, **31**, No. 1 (Jan), 104.
- [3] Nai-bem Ming *et al.*; *J. Mater. Science.*, 1982, **17**, No. 6 (Jun), 1663.
- [4] Duan Feng *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **37**, No. 7 (Oct), 607.
- [5] 薛英华等;《物理学报》,1983, **32**, No. 12 (Dec), 1515.
- [6] R. Singh *et al.*; *J. Electrochem Soc.*, 1968, **115**, No. 1 (Jan), 112.
- [7] M. Lichtensteiger *et al.*; *J. Electrochem Soc.*, 1971, **118**, No. 6 (Jun), 1013.
- [8] A. Ränber; *Mat. Res. Bull.*, 1976, **11**, No. 5 (May), 497.

## Preparation of LiNbO<sub>3</sub> crystals with periodic laminar domains by electric current modulation

HONG JINGFEN AND YANG YONGSHUN

(*Institute of Solid State Physics, Nanjing University*)

(Received 12 January 1984)

### Abstract

The alternation of ferroelectric domain structure has been observed in doped LiNbO<sub>3</sub> crystals when the rectangular electric current pulses are applied across the solid-liquid interface during crystal growth by Czochralski-method. The correspondence relation between ferroelectric domains and modulated current has been demonstrated. Using this new method, LiNbO<sub>3</sub> with one dimensional periodic laminar domain structures have been prepared.