

Периодическая доменная структура в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$, выращенных методом Чохральского

© Н.Ф. Евланова, И.И. Наумова, Т.О. Чаплина, С.В. Лаврищев, С.А. Блохин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: inna@crystal.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 9 марта 2000 г.)

Исследовалась корреляция между распределением примеси и сегнетоэлектрической доменной структурой в периодически поляризованном кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$, выращенном методом Чохральского. Показано, что доменные стенки, возникающие вблизи экстремумов модуляции концентрации примеси, смещаются под влиянием градиента температуры ниже температуры Кюри. Наблюдалось возникновение нового положительного домена вокруг следа электронного луча, сканирующего поверхность $\{01\bar{1}0\}$ кристалла в процессе рентгеновского микроанализа.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант N 97-31275.)

1. Объемные периодически поляризованные сегнетоэлектрические кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$ — перспективный материал для нелинейно-оптических применений, использующих квазифазовый синхронизм [1]. Периодические реверсы спонтанной поляризации (P_s) в соседних доменах коррелируют с периодическими реверсами знака нелинейного коэффициента (оптическая нелинейная сверхрешетка).

В монокристаллах ниобата лития, выращенных методом Чохральского, регулярная доменная структура (РДС) связана с индуцированными вращениями кристалла полосами роста [2]. Периодические температурные осцилляции на границе кристалл–расплав приводят к модуляции мгновенной скорости роста, а зависимость эффективного коэффициента распределения примеси ($k_{\text{eff}} \neq 1$) от скорости роста определяет модуляцию концентрации примеси вдоль направления роста. Эти вращательные полосы и являются источником периодических антипараллельных сегнетоэлектрических доменов с периодом, определяемым отношением скорости вытягивания к скорости вращения ($\Lambda = V_{\text{st}}/V_{\text{rot}}$).

Однако мы наблюдали, что в периодически поляризованных кристаллах ниобата лития в пределах одного периода λ домены разного знака иногда имели неравную толщину, причем это неравенство увеличивалось от нижнего конца кристалла к верхнему. Различие в толщине доменов одного периода приводит к уменьшению эффективности нелинейно-оптических преобразований в кристалле.

2. Цель настоящей работы — исследование корреляции между распределением примеси и сегнетоэлектрической доменной структурой в кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$, а также выяснение причин неравенства толщины доменов, составляющих период РДС.

Периодически поляризованный кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$ был выращен вдоль кристаллографического направления $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ (ось X) методом Чохральского из расплава по составу близкого к конгруэнтно-плавящемуся

($\text{Li}/\text{Nb} = 0.942$) с примесью Y_2O_3 (1 wt%). $V_{\text{st}} = 10 \text{ mm/h}$ и $V_{\text{rot}} = 6 \text{ min}^{-1}$ соответствовали расчетному периоду $\lambda = 27.8 \mu\text{m}$. После процесса роста кристалл резким подъемом был определен от расплава и затем охлаждался в ростовой установке со скоростью 60° C/h .

Введенная в кристалл примесь иттрия, с одной стороны, модулирует периодическую доменную структуру в $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$, и, с другой стороны, оставляет кристалл оптически прозрачным в области $0.35\text{--}4.5 \mu\text{m}$. Направление роста $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ было выбрано как наиболее выгодное для использования самого большого нелинейного коэффициента d_{33} в квазисинхронных нелинейно-оптических преобразованиях.

3. Концентрация иттрия в исследуемом кристалле измерялась с помощью рентгеновского микроанализа в сканирующем электронном микроскопе (JSM-840), причем сканирование полированной поверхности образца производилось поперек доменных границ, Camebax SX-50 был использован для измерения концентрации примеси. Для экранирования заряда образца исследуемая поверхность покрывалась тонкой пленкой золота (100 \AA). Диаметр электронного луча не превышал $0.1 \mu\text{m}$, ток 5000 nA , интервал сканирования был $2 \mu\text{m}$, время на одну точку анализа — 20 s (всего 100 точек, $200 \mu\text{m}$). Рентгеновский микроанализ примеси иттрия отложняется перекрытием интенсивностей YLa и NbLl спектральных линий (рис. 1), что приводило к уменьшению отношения интенсивностей пик/фон и кажущемуся уменьшению глубины модуляции концентрации примеси. Запись концентрации иттрия выполнялась одновременно двумя спектрографами с целью устранения случайных ошибок каждого прибора.

Сегнетоэлектрическая доменная структура на поверхности $\{01\bar{1}0\}$ кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$ изучалась методом избирательного химического травления. Кристалл разрезался алмазной пилой, исследуемая поверхность шлифовалась и полировалась. Образцы были протравлены в

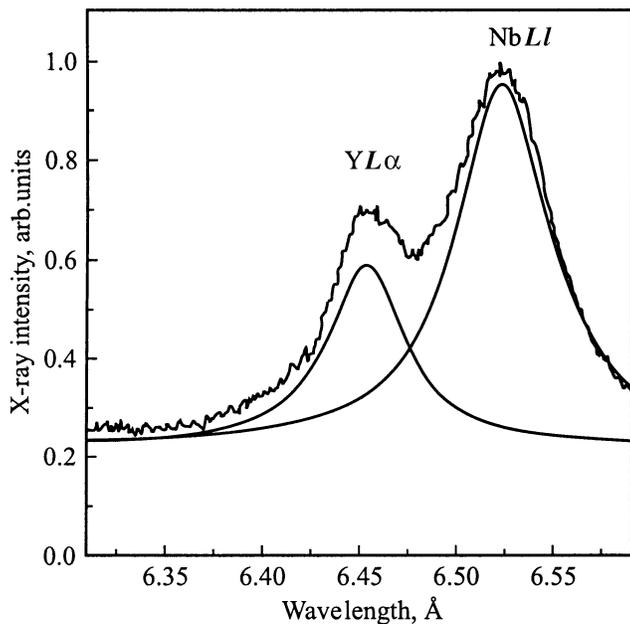


Рис. 1. Перекрывание спектральных линий YLa и $NbLl$.

смеси кислот HF и HNO_3 (1 : 2 по объему) в платиновом тигле в течение 20 минут при температуре кипения. Поскольку поверхность $\{0\bar{1}10\}$ травится быстрее, чем $\{01\bar{1}0\}$, то можно различить границы доменов разного знака.

4. Существуют трудности в согласовании точных положений границ доменов с полученными кривыми распределения примеси. Прямое исследование методом рентгеновского микроанализа поверхности кристалла с границами доменов, выявленными методом избирательного химического травления, невозможно, так как химический состав поверхности изменяется при травлении. Кроме того, искажение результатов анализа возможно из-за наличия рельефа поверхности. Чтобы максимально избежать неточностей в согласовании положений границ доменов с кривыми распределения примеси, была установлена следующая последовательность операций:

- 1) химическое травление образца, наблюдение доменной структуры в металлографическом микроскопе, выбор областей, свободных от ростовых дефектов, нанесение меток сапфировой иглой;
- 2) полировка образца, рентгеновский микроанализ, ввод в компьютер кривой распределения примеси и изображения сохранившихся меток;
- 3) повторное травление, ввод в компьютер изображения в электронном микроскопе доменной структуры;
- 4) совмещение в компьютере кривых изменения концентрации примеси с изображением доменных стенок с помощью меток и следа электронного луча.

На рис. 2, *a, b* приведены кривые распределения примеси иттрия на поверхности $\{01\bar{1}0\}$ кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$. Поскольку сканирование электронным лучом было проведено не строго перпендикулярно доменным стенкам,

соответствия мест анализов значениям концентраций примеси показаны вертикальными линиями. Для рентгеновского микроанализа были выбраны две области в одном и том же основном домене [3]. В нижней части кристалла были выполнены два микроанализа (кривые 1 и 2 на рис. 2, *a*). Верхний след сканирования соответствует верхней кривой (1) распределения концентрации иттрия, нижний — нижней кривой (2).

Измеренный период РДС нижней части кристалла ($\Lambda = 28.4 \mu\text{m}$) больше вычисленного ($27.8 \mu\text{m}$) вследствие понижения уровня расплава в процессе роста кристалла. На рис. 2, *b* показано распределение примеси в верхней части кристалла.

В обеих исследованных областях доменные стенки располагаются вблизи экстремумов распределения примеси. В верхней и нижней частях кристалла доменные стенки расположены примерно одинаково относительно максимумов, однако доменные стенки, связанные с минимумами, в верхней части кристалла смещены относительно минимумов на несколько микрон по сравнению с их положениями в нижней части. Это можно объяснить движением доменных стенок в процессе роста и охлаждения кристалла. Двигаются в большей степени доменные стенки, связанные с концентрационными минимумами, т. е. те, которые в меньшей степени закреплены примесью. Движение стенок происходит под влиянием внутреннего поля E (термоэдс), создаваемого градиентом температуры, который достаточно велик при выращивании кристалла методом Чохральского. При выращивании этим методом вдоль направления $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ кристалл разбивается на два антипараллельных основных домена и серии внутренних доменов [3]. Мы полагаем, что влияние радиального градиента температуры на образование доменной структуры кристалла такой ориентации происходит не только вблизи изотермы Кюри, но и при более низких температурах в виде движения доменных стенок внутренних доменов, в нашем случае доменных стенок РДС. Это движение объясняет неравенство ширины доменов в пределах одного периода и наблюдаемое увеличение этого неравенства в верхней части кристалла, которая образовалась ранее нижних, т. е. большее время находилась под влиянием температурного градиента. Можно оценить скорость движений доменной стенки, используя величину скорости вытягивания кристалла, расстояние между исследуемыми областями и наблюдаемое перемещение стенки.

Полученная величина ($\approx 5 \mu\text{m/h}$) отражает скорость движения доменной стенки для рассматриваемых областей исследуемого кристалла. Вообще говоря, скорость должна зависеть от температуры, градиента температуры и концентрации стабилизирующих доменную стенку примесей.

5. Исследование корреляции между распределением иттрия и положением сегнетоэлектрических доменных стенок показало, что период модуляции концентрации примеси соответствует периоду РДС. Максимумы в основном более широкие, чем минимумы, и

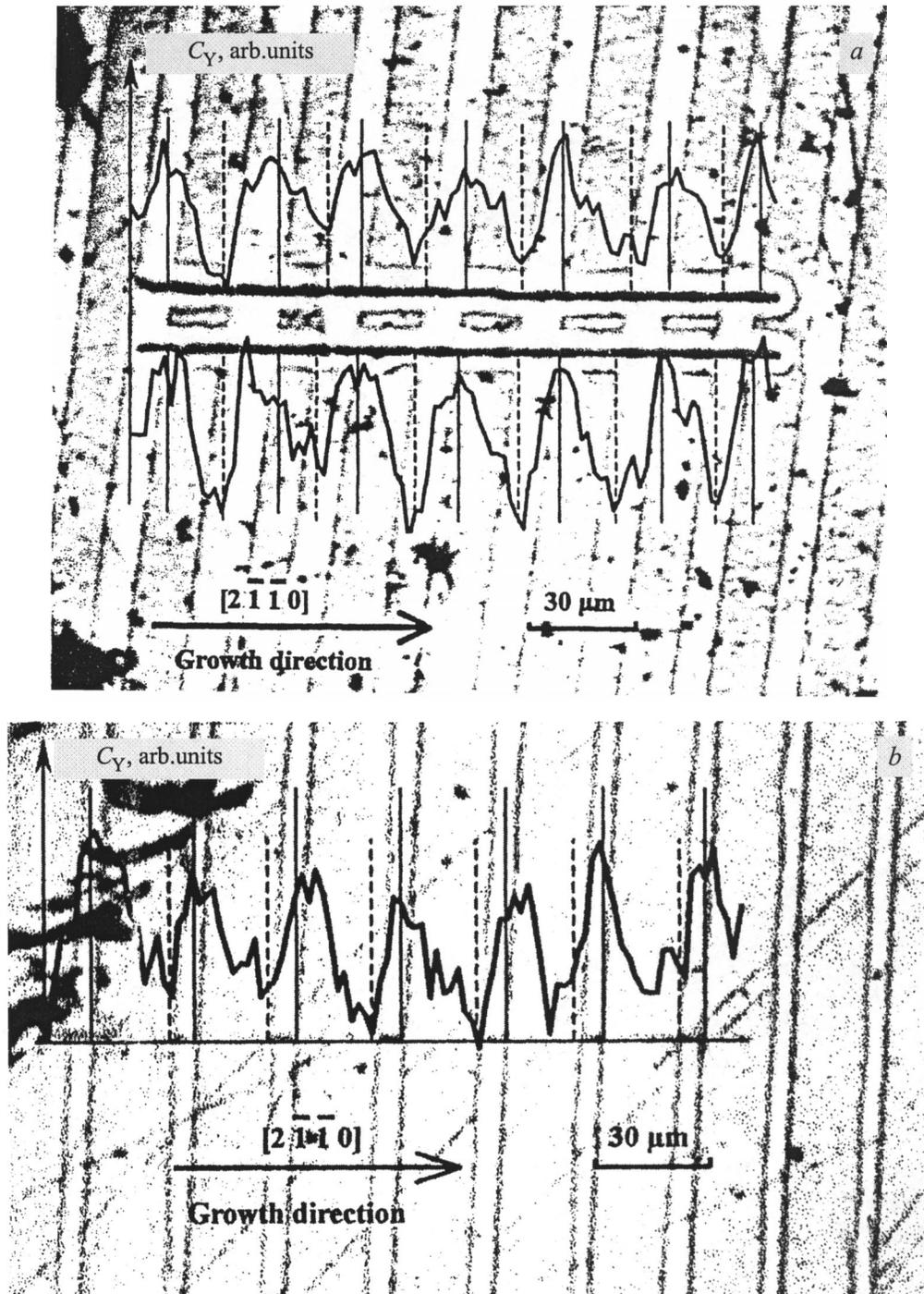


Рис. 2. Совмещенное изображение картин доменной структуры и кривых распределения концентрации иттрия на поверхности $\{01\bar{1}0\}$ кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$. *a* — в нижней части кристалла, *b* — в верхней части кристалла.

имеют асимметричную форму. Одна доменная стенка возникает вблизи максимума, другая — вблизи минимума концентрации иттрия. Аналогичный результат получен авторами ранее при исследовании кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}:\text{Mg}$ [4–6].

Асимметричная форма кривой распределения примеси Nd соответствовала неравным толщинам положительного и отрицательного доменов в одном периоде РДС.

Наши результаты сравнимы с результатами работ [2,7,8], в которых исследовались кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (1–0.5 wt%), выращенные методом Чохральского. Доменная структура и распределение примеси также имеют одинаковый период, определяемый параметрами выращивания; узкие минимумы и широкие максимумы распределения Y также связаны с положениями доменных стенок. Полученные кривые распределения при-

меси менее симметричны; высокая симметричность этих кривых в работах [2,7], возможно, связана с применяемой методикой измерений в просвечивающем электронном микроскопе [8].

Однако причину неравенства ширины доменов в одном периоде в отличие от работы [7] авторы видят не только в предложенном в [7] механизме критического концентрационного градиента примеси и неравенства слоев кристалла, выросших в разные по температуре полупериоды их вращения [8]. Мы проследили увеличение неравенства доменов по кристаллу и предполагаем, что доменные стенки двигаются в процессе выращивания кристалла. Все же корректное сравнение с нашими результатами не может быть выполнено, так как опубликованных данных для этого недостаточно; в частности, авторы [7] не указывают, из какой части кристалла взят образец.

6. При сканировании поверхности $\{01\bar{1}0\}$ ниобата лития, параллельной вектору P_s , впервые наблюдалось появление нового положительного домена вокруг следа электронного луча.

Известно, что электронный луч может переполаризовывать поверхность $\{0001\}$ кристалла LiNbO_3 , перпендикулярную P_s . Сканирующий электронный луч был использован для создания периодической доменной структуры в ниобате лития при комнатной температуре [9]. Авторы объясняют этот эффект переполаризующим действием локального электрического поля вдоль P_s . На поверхностях $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ и $\{01\bar{1}0\}$, X- и Y-срезах под воздействием светового облучения в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ возникали области микродоменов при градиенте интенсивности света, отличном от нуля [10]. Авторы объясняют причину появления микродоменов созданием внутреннего электрического поля большой напряженности вследствие пространственного разделения зарядов при фотогальваническом эффекте. Кроме того, локальная переполаризация поверхностного слоя кристалла ниобата лития с осью Z, параллельной поверхности, наблюдалась при движении электрода в форме острия, на которое подавали электрический потенциал [11].

Возникновение нового домена противоположного знака на поверхности $\{01\bar{1}0\}$ мы связываем с образованием вблизи поверхности кристалла градиента объемного заряда в процессе сканирования ее электронным лучом. Кроме того, предполагаем, что возможно влияние локального температурного градиента на P_s , поскольку электронный луч достаточно сильно нагревает кристалл, оставляя след в виде углубления на полированной поверхности кристалла.

Рентгеновские анализы (рис. 2, а и б) были выполнены в идентичных условиях, но в одном случае (рис. 2, а), когда образовался новый положительный домен, электронный луч был более жестко сфокусирован.

В заключение следует отметить следующее.

1) Мы разработали новый способ исследования корреляции между распределением примеси и положением

границ доменов в периодически поляризованном кристалле ниобата лития. Изображения границ доменов, выявленные методом избирательного химического травления, и кривые распределения примеси были совмещены с помощью меток и следов рентгеновского микроанализа на исследуемой поверхности $\{01\bar{1}0\}$ кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$. Найдено, что возникающие границы сегнетоэлектрических доменов соответствуют экстремумам модуляции примеси.

2) Впервые показано, что доменные стенки ниже температуры Кюри смещаются ($5 \mu\text{m/h}$) относительно соответствующих минимумов концентрации иттрия в процессе выращивания кристалла ниобата лития.

3) Наблюдалось возникновение нового положительного домена вокруг следа электронного луча на поверхности $\{01\bar{1}0\}$ кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Y}$. Это открывает новые возможности для создания РДС.

Список литературы

- [1] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan. *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962).
- [2] N.B. Ming, J.F. Hong, D. Feng. *J. Mater. Sci.* **17**, 1663 (1982).
- [3] Н.В. Евланова, Л.Н. Рашкович. *ФТТ* **13**, 1, 282 (1971).
- [4] I.I. Naumova, N.F. Evlanova, O.A. Gliko, S.V. Lavrishchev. *Ferroelectrics.* **190**, 107 (1997).
- [5] I.I. Naumova, N.F. Evlanova, O.A. Gliko, S.V. Lavrishchev. *J. Crystal Growth.* **181**, 160 (1997).
- [6] I.I. Naumova, N.F. Evlanova, S.A. Blokhin, S.V. Lavrishchev. *J. Crystal Growth.* **187**, 102 (1998).
- [7] Ya-lin Lu, Yan-qing Lu, X. Cheng, G. Luo, C. Xue, N. Ming. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2642 (1996).
- [8] J. Chen, Q. Zhou, J.F. Hong, W.S. Wang, N.B. Ming, D. Feng. *J. Appl. Phys.* **66**, 1, 336 (1989).
- [9] H. Ito, C. Takyu, H. Inaba. *Electronics Letters* **27**, 1221 (1991).
- [10] В.В. Лемешко, В.В. Обуховский, А.В. Стоянов. *ФТТ* **34**, 6, 1833 (1992).
- [11] С.О. Фрегатов, А.Б. Шерман. *Письма в ЖТФ* **23**, 11, 54 (1997).