

外加电场法制备 LiNbO_3 周期畴的反转电流特性研究^{*}

陈建华^{1)†} 屈绍波^{2)‡} 魏晓勇²⁾ 徐卓²⁾ 朱林户³⁾

1) 空军工程大学工程学院, 西安 710038)

2) 西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

3) 空军工程大学理学院, 西安 710051)

(2007 年 8 月 15 日收到, 2008 年 5 月 9 日收到修改稿)

采用外加电场法制备了 LiNbO_3 单晶周期畴结构. 在对不同尺寸周期畴的反转电流进行比较研究的基础上, 提出了一种确定反转畴成核时间和纵向贯穿速率的方法. 根据这一方法, 得到在电场强度为 25.1 kV/mm, 脉冲宽度为 50 ns 的脉冲方波作用下, LiNbO_3 单晶反转畴的成核时间约为 80 ns, 纵向贯穿速率约为 0.1667 m/s.

关键词: LiNbO_3 单晶周期极化, 反转电流, 反转畴成核时间, 反转畴纵向贯穿速率

PACC: 7730, 7780D, 7780F

1. 引 言

1962 年, Armstrong 和 Bloembergen 提出了准相位匹配技术的概念^[1]. 采用周期极化的非线性晶体是实现准相位匹配的有效方法. 在非线性晶体中, LiNbO_3 单晶由于具有大的电光、声光和二阶非线性系数, 同时晶体生长技术十分成熟, 价格低廉, 因此被广泛应用. 制备 LiNbO_3 单晶周期畴结构的主要方法有扩 Ti 法、 Li_2O 外扩散法、喷镀 SiO_2 加热法、质子交换诱发法、电子束扫描法、晶体生长法^[2-5]. 其中, 前四种方法畴反转的范围局限于晶体表面附近较浅的区域, 并且这四种工艺均需要高温等苛刻的实验条件, 电子束扫描法可以制备出较深的畴反转结构, 但畴的连续性不好, 并且该技术不适合于大批量生产, 难以实现商品化, 晶体生长法也是当前的一个研究方向, 但存在精度和质量不高的缺点. 1993 年, Yamada 等人利用外加电场极化法制备了厚度为 0.2mm 的 LiNbO_3 单晶周期畴结构(Periodically Poled LiNbO_3 , PPLN)^[6]. 该方法大大降低了制备周期畴结构的成本, 同时畴的连续性好, 因而成为研究的热点. 一些研究者对该方法进行了持续的研究, 取得了明显的进展^[2, 3, 7, 8]. 当前的研究工作大都将重点放在了制备工艺上, 而随着对周期畴的尺寸要求越

来越小、精度要求越来越高, 深入研究周期极化过程中反转畴的成核及生长过程等基本物理问题, 并确定相关的物理参数, 显得十分紧迫而重要.

本文采用外加电场极化法制备了 LiNbO_3 单晶周期畴结构. 从周期极化物理过程的角度, 探讨了不同尺寸周期畴在极化过程中表现出来的电流特性的差异. 通过对周期极化过程中电流变化所对应的物理机理的分析, 提出了一种确定周期极化过程中反转畴成核时间和反转畴厚度方向纵向贯穿速率的方法. 运用这一方法, 得到了在本文的工艺条件下, LiNbO_3 单晶周期极化反转畴的成核时间和纵向贯穿速率. 这对于控制周期性反转畴的生长过程, 制备尺度更小的亚微米周期畴结构具有重要的意义.

2. 实 验

2.1. 周期极化实验过程及装置

实验样品为单畴化的 z 切 LiNbO_3 单晶方片, 厚度 $d = 0.35$ mm. 首先利用真空蒸镀技术在抛光并清洗好的 LiNbO_3 晶片负 c 面蒸镀一层 200—300 nm 厚的铝膜, 并用光刻技术制备出电极条带宽度 $w_e = 1$ mm 和 250 μm 的周期电极图案. 腐蚀液选用浓度大于 85% 的浓磷酸. 然后在正 c 面涂敷室温银电极.

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号:50632030) 国家自然科学基金(批准号:10474077) 陕西省自然科学基金基础研究计划(批准号:2005E115) 和空军工程大学工程学院优秀博士学位论文创新基金(批准号:BC0511)资助的课题.

[†] E-mail: nextcore@sohu.com

将晶片浸在二甲基硅油中,施加场强为 25.1 kV/mm,脉冲宽度为 50 ms 的脉冲方波电信号.周期极化实验及电流信号采样电路如图 1 所示.其中信号发生器为 SRS DS345 型任意信号发生器,信号放大器采用 Trek Model609A 型放大器,示波器为 Tektronix TDS2022 型示波器,分压电阻 R_2 的阻值为 10 M Ω ,采样电阻 R_1 为 1 k Ω ,示波器得到的采样电压为 U_1 .

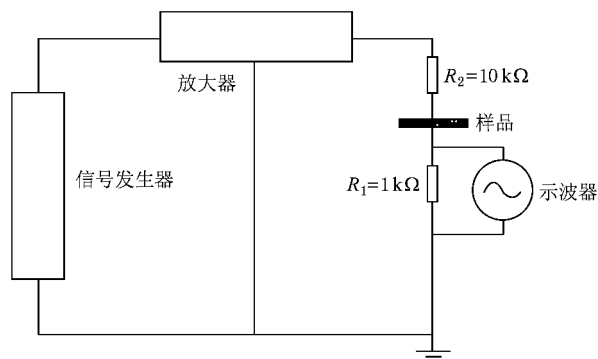


图 1 周期极化实验及电流采样电路

2.2. 反转极化电流特性 $i-t$ 曲线的绘制

在图 1 所示的实验电路中,电流 $i = U_1/R_1$. 在任意时刻 t , 电路中流过的电流

$$i_t = \frac{U_{1,t}}{R_1} = \frac{U_{1,t}}{1000},$$

那么在时间区间 $[t_1, t_2]$ 流过电路中的电荷为

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{U_1(t)}{1000} dt = \frac{1}{1000} \int_{t_1}^{t_2} U_1(t) dt.$$

由于我们使用的是脉冲极化,单个脉冲宽度为 50 ms,可以令单个时间区间均为 X ms ($X \leq 50$, 且 $50/X$ 为正整数), 则 $t_0 = 0$ ms, $t_1 = X$ ms, $t_2 = 2X$ ms, $t_3 = 3X$ ms, ..., $t_n = nX$ ms, ..., 时间区间 $T_0 = [t_0, t_1]$, $T_1 = [t_1, t_2]$, ..., $T_n = [t_n, t_{n+1}]$, 在时间区间 T_n 中的平均电流

$$\overline{i_{T_n}} = \frac{Q_{t_n}}{t_{n+1} - t_n} = \frac{Q_{T_n}}{0.001X} = \frac{1}{X} \int_{t_n}^{t_{n+1}} U_1(t) dt,$$

依次计算得到各时间区间的平均电流,并将其绘制成 $i-t$ 曲线.

3. 实验结果及讨论

3.1. 周期极化过程中的反转电流特性

为了研究铁电畴的反转极化过程,我们采用

2.2 中的方法绘制了周期极化过程中不同尺寸周期畴的极化电流随时间的变化.图 2 为周期电极宽度 $w_e = 1$ mm, 250 μ m 的样品在时间区间 $[0$ ms, 5 ms] 的电流特性,图 3 对比了二者在整个反转极化过程中的电流特性.从图 2 和图 3 可以发现:

1) 对于不同尺寸的周期畴,在反转极化的初始时刻,极化电流均存在一个尖锐的上升前沿,其峰值约在 4.5—5 mA, 远高于极化过程中随后的电流.极化电流从 0 到达峰值的时间都大约为 80 ns.

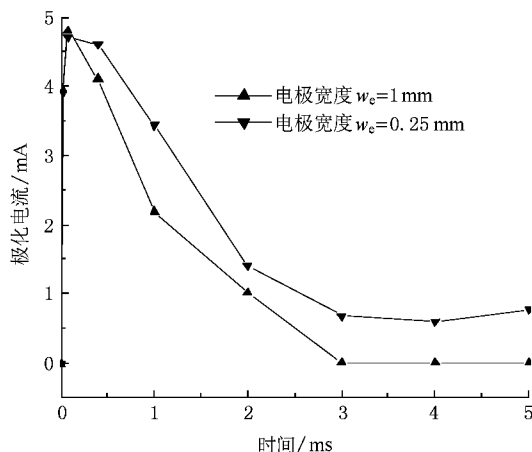


图 2 不同尺寸周期畴极化初始时刻的电流

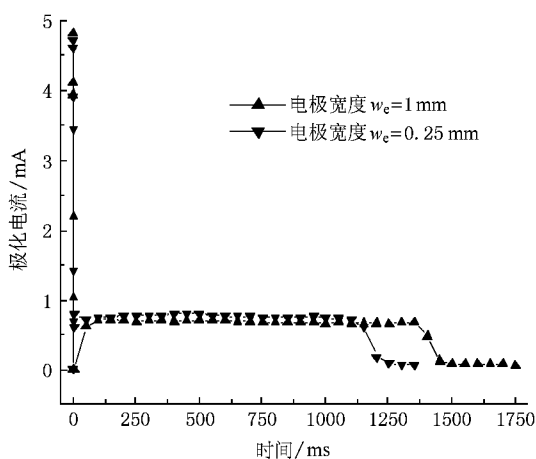


图 3 不同尺寸周期畴制备过程中的电流

2) 对于不同尺寸周期畴的极化过程,上升前沿从开始发生到回落至谷底,整个过程都约为 3 ms.

3) 3 ms 以后,极化继续进行,此过程中的电流保持在一个较为稳定的值.对于电极宽度 $w_e = 1$ mm 的周期畴,这一稳定的电流值约为 0.65—0.70 mA, 而 $w_e = 250$ μ m, 电流为 0.74—0.80 mA. 小尺寸

LiNbO₃ 周期畴的极化电流明显大于大尺寸周期畴的极化电流.

4) 从完成周期极化需要的时间来看, 电极宽度为 1 mm 的周期畴需要的时间明显较长, 大约为 1500 ms, 而电极宽度为 250 μm 的周期畴极化时间约为 1250 ms.

3.2. 对反转极化电流特性的讨论和反转畴成核时间、纵向生长速率的确定

3.2.1. 周期极化过程不同时间段对应的物理过程分析

根据反转极化电流的特点(图 2 和图 3), 将整个极化过程划分为这样几个时间区间:

对于 $w_e = 1 \text{ mm}$, 令 $T_1 = [0, 80 \text{ ns}]$, $T_2 = [80 \text{ ns}, 3 \text{ ms}]$, $T_3 = [3 \text{ ms}, 1500 \text{ ms}]$;

对于 $w_e = 250 \mu\text{m}$, 令 $T'_1 = [0, 80 \text{ ns}]$, $T'_2 = [80 \text{ ns}, 3 \text{ ms}]$, $T'_3 = [3 \text{ ms}, 1250 \text{ ms}]$.

LiNbO₃ 周期极化过程可以分为以下四个步骤^[7]: 1) 反转畴在电极边缘成核; 2) 反转畴纵向贯穿整个厚度方向; 3) 反转畴在电极下向中间横向生长和融合; 4) 反转畴向电极边缘的扩展. 令四个步骤所需时间分别为 t_1, t_2, t_3, t_4 .

反转畴的成核时间 t_1 只和样品本身的特性以及外加电信号的特征有关; 反转畴纵向贯穿整个厚度所用的时间 t_2 也仅和样品特性、样品厚度以及外加电信号的特征有关. 而本文的实验中使用的样品特性一致, 厚度相等, 并且外加电信号的特征一致, 所以对于 $w_e = 1 \text{ mm}$ 和 $w_e = 250 \mu\text{m}$, 成核时间 t_1 和纵向贯穿时间 t_2 应该分别相等.

反向畴贯穿整个厚度方向后, 在电极下向中间横向生长、融合并向电极两边扩展. 对于不同尺寸的周期畴, 由于需要通过的距离不一样, 因此所需的时间 t_3 和 t_4 必然不一样, $w_e = 1 \text{ mm}$ 所需的时间大于 $w_e = 250 \mu\text{m}$ 所需的时间. 对照本文实验中得到的实验结果, $T_1 = T'_1$, $T_2 = T'_2$, 只有 $T_3 > T'_3$ 体现了这一差异, 很明显 T_3 和 T'_3 对应着畴的横向生长融合和扩展. 那么在这之前的 $[0, 3 \text{ ms}]$ 的时间区间必然对应着反转畴的成核和纵向贯穿两个物理过程.

反转畴仅在周期电极边缘成核^[9]. 设单个电畴的纵向尺寸为 h , 横向尺寸 w , 电极边缘线长为 l . 反转畴成核的过程中, 发生反转极化的晶体体积约为 $w \times l \times h$, 而反转畴贯穿整个厚度的过程中发生

反转极化的晶体体积约为 $w \times l \times d$, 由于实验样品厚度 $d = 0.35 \text{ mm}$ 远大于 h , 因此反转畴贯穿时所释放的电荷必然远多于成核时释放的电荷; 贯穿之后, 电畴进一步向中间横向生长和电极边缘扩展, 此过程中发生反转极化的晶体体积略大于 $w_e \times l \times d$, 而 $w_e = 1 \text{ mm}$ (或 $250 \mu\text{m}$) 远大于单畴的横向尺寸 w , 因此这一过程释放的电荷必然远多于贯穿过程. 也就是说, 在整个极化过程中, 成核释放的电荷 $<$ 纵向贯穿释放的电荷 $<$ 横向生长和扩展释放的电荷.

我们考察图 3 中各个时间区间内电流曲线和时间横轴包围的面积, 这一面积表示由于电畴的反转而释放的电荷数量 Q :

在 $[0, 80 \text{ ns}]$ 内, 尽管电流迅速达到一个大的峰值, 但是这一时间段内面积 S_1 很小, 即电荷 Q_1 很小; 在 $[80 \text{ ns}, 3 \text{ ms}]$ 内, 电流逐渐降到最小, 但是电荷 Q_2 却远远大于 Q_1 , 而在 T_3 或 T'_3 时间段内, 电流稳定在一个较小的值, 但是 Q_3 却最大. 电荷数量变化的特点完全对应着周期极化的各个物理过程.

进一步联系到前面对成核时间 t_1 、贯穿时间 t_2 以及横向生长和扩展时间 t_3, t_4 的分析, 并注意到 $T_1 = T'_1 = [0, 80 \text{ ns}]$, $T_2 = T'_2 = [80 \text{ ns}, 3 \text{ ms}]$, 也完全符合反转畴的成核和纵向贯穿时间分别相等的特点. 对极化过程时间和电荷量的分析充分说明 $[0, 80 \text{ ns}]$ $[80 \text{ ns}, 3 \text{ ms}]$ 这两个时间区间分别对应着反转畴的成核和纵向贯穿两个过程. 也就是说 $[0, 80 \text{ ns}]$ 为反转畴成核阶段, $[80 \text{ ns}, 3 \text{ ms}]$ 为反转畴贯穿整个厚度的阶段, $T_3 = [3 \text{ ms}, 1500 \text{ ms}]$ 和 $T'_3 = [3 \text{ ms}, 1250 \text{ ms}]$ 分别对应着 $w_e = 1 \text{ mm}$ 和 $w_e = 250 \mu\text{m}$ 反转畴横向生长和边缘扩展阶段.

3.2.2. 反转畴成核时间和反转畴纵向生长速率

上面的研究已经确定 $[0, 80 \text{ ns}]$ 为反转畴成核阶段, $[80 \text{ ns}, 3 \text{ ms}]$ 为反转畴纵向贯穿阶段. 在本文的工艺条件下, 即外加电信号为场强 25.1 kV/mm , 脉宽 50 ms 的脉冲方波, 我们得到如下的结论:

1) 从开始施加外加电信号到反转畴在电极边缘成核完成, 所需要的时间约为 80 ns .

2) 样品厚度 $d = 0.35 \text{ mm}$, 设反转畴贯穿整个晶片的速度为 v , 则 $v = d/t \approx 0.1667 \text{ m/s}$, 即反转畴纵向生长速率为 166.7 mm/s .

总结上文的分析, 可以发现通过对周期极化过程不同阶段电流曲线所对应的物理过程的分析, 我们找到了一种精确确定周期极化反转畴成核所需时间和纵向贯穿速率的方法.

应该指出的是,由于对电流特性的分析是建立在周期极化物理过程的特殊性的基础之上的,因此该方法只适用于周期极化过程,而不适用于通常工艺下铁电体的极化或反转极化过程。这是因为周期极化和普通极化和反转极化过程存在下面两个不同之处:

1)由于周期电极对电场分布的影响,电极边缘电场强度高于其他部分,因此周期极化过程中反转畴仅在周期电极边缘成核。而在普通的极化和反转极化过程中,由于采用的是平整的全电极,整个电极表面电场分布一致,电畴的成核也分布在整个表面。

2)周期极化过程中反转畴成核后首先在厚度方向纵向贯穿。在纵向贯穿的过程中,畴的横向生长距离仅为纵向贯穿所经过的距离的 $1/1000$ — $1/100$ (这一数值的波动是由于极化电信号的不同引起的)^[9],在贯穿结束后反转畴才向电极中间部分生长。而在普通极化和反转极化过程中并不存在这样一个特殊的横向生长过程。

正是由于周期极化过程存在以上的特殊性,因此将周期极化电流划分成不同的时间区间,并且与极化的物理过程相对应才成为可能。显然,这种研究方法并不适用于普通极化和反转极化过程。

制备更小尺寸的亚微米畴结构是目前 PPLN 制备的研究方向和热点^[10,11]。其原理是利用反转畴的背向反转效应,在周期电极边缘形成反转畴的劈裂,从而形成亚微米畴结构。我们对于反转畴成核时间和贯穿速率的确定,有助于实现对反转畴生长过程的控制,从而制备高精度的亚微米畴结构。

3.2.3. 不同尺寸周期畴反转极化电流特性差异的分析

在 LiNbO_3 单晶周期极化过程中,反转畴在周期电极边缘成核^[9],成核密度正比于电极边缘线的长度。极化面积不变,周期畴尺寸减小,电极的边缘线长度必然增加,因而成核密度增加。因此在本实验中, $w_e = 250 \mu\text{m}$ 的周期畴的成核密度数倍于 $w_e = 1$

mm 的周期畴,这导致:

1) $250 \mu\text{m}$ 周期畴的极化电流高于 1 mm 周期畴。在同样的过程中,无论是成核、贯穿、在电极下的生长的反转畴的个数,总是 $250 \mu\text{m}$ 周期畴多于 1 mm 周期畴。而极化电流的大小和发生反转的畴的数目相关,因此 $250 \mu\text{m}$ 周期畴的极化电流高于 1 mm 周期畴。

2) $250 \mu\text{m}$ 周期结构的反转畴在电极下向中间的生长和融合时间 t_3 少于 1 mm 周期畴。由于尺寸小的 $250 \mu\text{m}$ 周期畴的电极宽度小于 1 mm 周期畴,反转畴在电极下生长融合需要经历的距离变短,因此需要的时间 t_3 也相应减少。

3) 周期畴尺寸对 t_4 的影响。在 LiNbO_3 周期极化过程中,不仅存在垂直于条形电极的电场,同时还存在沿电极边缘的切向分量,这是导致周期畴侧向扩展的原因。 $250 \mu\text{m}$ 周期畴的条形电极间距离小于 1 mm 周期畴,而距离的减小导致切向电场分量变大^[8],扩展过程加快,扩展需要的时间 t_4 减少。

正式由于以上这几个原因,导致在周期极化过程中,一方面 $250 \mu\text{m}$ 周期畴的电流比 1 mm 周期畴的电流大,另一方面 $250 \mu\text{m}$ 周期畴的极化时间比 1 mm 周期畴的极化时间短。

4. 结 论

制备了 LiNbO_3 单晶周期畴结构。从周期畴制备的物理过程的角度,对周期极化过程中的电流特性进行了研究。确定了反转极化电流与周期极化过程的不同物理阶段的对应关系,从而找到了一种确定反转畴成核所需时间和纵向贯穿样品厚度方向的速率的方法。运用该方法,得到在本文的工艺条件下,反转畴成核时间为 80 ns,反转畴纵向贯穿速率约为 0.1667 m/s 。

[1] Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J et al 1962 *Phys. Rev.* **127** 1918

[2] Zhang C, Zhu Y Y, Zhu S N et al 1999 *Chin. J. Quan. Electron.* **16** 289 (in Chinese) [姚江宏、李冠告、许京军等 1999 量子电子学报 **16** 289]

[3] Chen Y L, Xu J J, Song F et al 2001 *Acta Opt. Sin.* **21** 618 (in Chinese) [陈云琳、许京军、宋峰等 2001 光学学报 **12** 618]

[4] Miyagawa S 1979 *J. Appl. Phys. Lett.* **50** 4599

[5] Lim E J, Fejer M M, Byer R L et al 1989 *Electron. Lett.* **25** 731

[6] Yamada M, Nada N, Saitoh M et al 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 435

[7] Myers L E, Eckardt R C, Fejer M M et al 1995 *J. Opt. Soc. Am. B* **12** 2102

- [8] Ji L , Yu J , Ni W J *et al* 2005 *J. Synthetic Crystals* . **34** 805 (in Chinese) [纪 磊、于 建、倪文俊 等 2005 人工晶体学报 **34** 805]
- [9] Miller G D , Batchka R G , Tulloch W M *et al* 1997 *Opt. Lett.* **22** 1834
- [10] Chen Y L , Guo J , Liu X J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 156 (in Chinese) [陈云琳、郭 娟、刘晓娟 等 2004 物理学报 **53** 156]
- [11] Yao J H , Chen Y L , Yan B X *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4369 (in Chinese) [姚江宏、陈云琳、颜博霞 等 2004 物理学报 **53** 4369]

Study on switching current of periodic poling LiNbO₃ by applying external field^{*}

Chen Jian-Hua^{1,2,†} Qu Shao-Bo^{2,3)} Wei Xiao-Yong²⁾ Xu Zhuo²⁾ Zhu Lin-Hu³⁾

¹ *Engineering College , Airforce Engineering University , Xi 'an 710038 , China)*

² *Electronic Materials Research Laboratory , Key Laboratory of Ministry of Education , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China)*

³ *Science College , Airforce Engineering University , Xi 'an 710051 , China)*

(Received 15 August 2007 ; revised manuscript received 9 May 2008)

Abstract

Periodically poled LiNbO₃ was prepared by applying external field. Through a comparison study on switching currents of different sized PPLN , a new method of determining the nucleation time and the velocity of domain tip propagation toward the opposite face of the crystal was proposed. According to this method , a conclusion could be drawn that the nucleation time is 80 ns and the tip velocity of switching domain is 0.1667 m/s , when the external field is 25.1 kV/mm , 50 ms square wave pulse.

Keywords : periodically poled LiNbO₃ , switching current , nucleation time , tip velocity

PACC : 7730 , 7780D , 7780F

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50632030) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474077) , the Shaanxi Provincial Research Foundation for Basic Science Research , China (Grant No. 2005E115) , and the Doctorate Foundation of the Engineering College , Air Force Engineering University , China (Grant No. BC0511) .

† E-mail : nextcore@sohu.com