第31卷 第1期 物 理 学 报 Vol. 31, No. 1
1982年1月 ACTA PHYSICA SINICA Jan., 1982

直拉法生长的 $LiNbO_3$ 单晶体中的生长条纹和铁电畴组态间的对应关系

闵乃本 洪静芬 冯 端
(南京大学物理系和固体物理研究所)

1981年5月7日收到

提 要

对应于旋转条纹和功率条纹，观测到晶体中铁电畴组态的相应变化．确定了旋转条纹与铁电畴组态间的一一对应关系．利用扫描电子显微镜中的X射线能谱分析测定了旋转条纹中的溶质浓度分布，得到了溶质浓度梯度决定了铁电畴组态的结论，自发极化与溶质浓度梯度间的耦合首次得到了实验证实．

引 言

在早期工作中人们已经注意到，$LiNbO_3$ 晶体中的溶质分布可以改变晶体中的铁电畴组态[1-3]．我们已在研究生长条纹与铁电畴组态的基础上，有意识地利用了旋转生长条纹中的溶质分布，获得了具有周期畴结构的 $LiNbO_3$ 单晶体，实现了激光倍频的准位相匹配[4]．本文报道生长条纹与铁电畴组态间对应关系的研究结果．

实 验 方 法

在电子称重直径自控的直拉法生长系统中，改变自控系统中的PID参量，使加热功率产生周期性振荡，在晶体中引入功率条纹[5]．使晶体旋转轴偏离温场对称轴(在我们的设备中是通过微动螺栓调节炉座的相对位置实现的)，在晶体中引入旋转条纹[6]．通过浸蚀法来显示与这些生长条纹对应的铁电畴组态，即将样品沿 y 面和 z 面剖开，经研磨抛光后，于一份 HF 和两份 HNO_3(体积比)的混合液中，在 100℃ 下浸蚀 5min，以显示电畴组态．并利用扫描电子显微镜的X射线能谱分析 (Phillips PSEM-500X 型) 测定生长条纹中的溶质浓度分布．

实 验 结 果

从同成份配比的 $LiNbO_3$ 熔体(其中 Li_2O 与 Nb_2O_5 的克分子比为 48.6:51.4) 中生长晶体时，无论是功率起伏或晶体旋转所引起的温度起伏，在晶体内部都没有观察到电畴

组态的明显变化．对化学剂量配比的熔体(其中 Li_2O 与 Nb_2O_5 的克分子比为 1:1，这就相当于在同成份配比的 $LiNbO_3$ 中掺入了 2.72 mol% 的 Li_2O)，虽然旋转条纹与晶体内部的电畴组态没有明显的对应关系，但相应于功率条纹，晶体内部的电畴组态产生了显著的变化，其典型的结果如图 1 所示．可以看出在功率条纹中，直径增加的区域内表现为正畴，直径减少的区域内表现为密集的负畴构成的畴带 (畴的正负可用浸蚀效应确定，例如在 (0001) 面，负畴的浸蚀速度较大)．我们曾经定量地测量了对应于直径起伏时的显微生长速率的变化[5]，结果表明，由于直径自控系统的自动调节作用，晶体直径增加处，显微

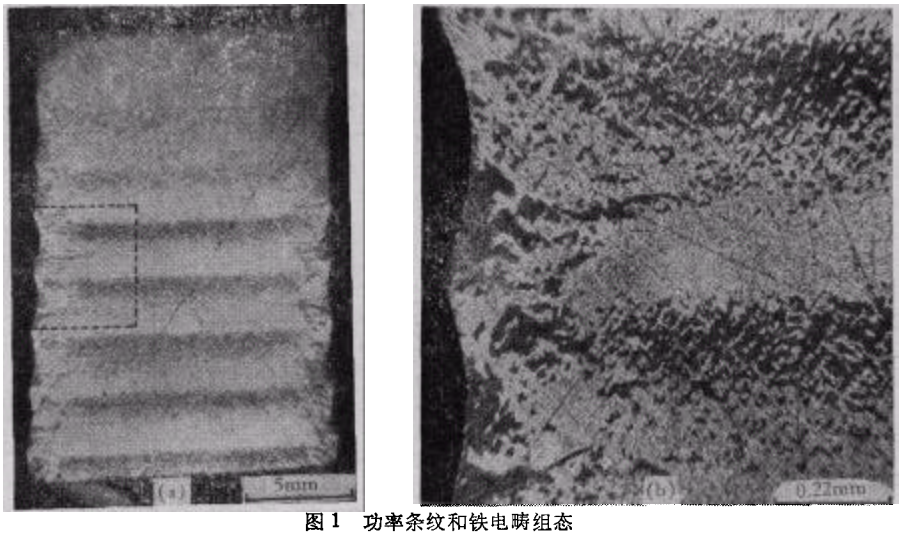


图 1　功率条纹和铁电畴组态

生长速率减小，在直径减小处，显微生长速率增大．另一方面，对化学剂量配比的 $LiNbO_3$ 熔体，溶质 Li 的平衡分凝系数小于 1($k_0 = 0.25$)，根据溶质分凝的 BPS 理论[7]，直径增加 (显微生长速率减小)的区域内，溶质浓度递减；直径减小(显微生长速率增加) 的区域内，溶质浓度递增．由此推知，溶质浓度梯度决定了电畴组态．这和 Tasson 等的推论完全一致[8]．在图 1 中还可以看到一个有趣的现象，即密集的负畴构成的畴带存在两种类型的界面，即弥散界面 (diffuse interface) 和尖锐界面 (sharp interface)．尖锐界面位于直径最大处，即显微生长速率和溶质浓度的最小处；而弥散界面位于溶质浓度的最大处．

虽然从化学剂量配比的 $LiNbO_3$ 熔体中生长时，旋转条纹并不明显地改变电畴组态．但在同成份配比的熔体中掺入 1wt%Y 后，旋转条纹却有效地改变了电畴组态，得到了具有周期畴结构的 $LiNbO_3$ 单晶体．为了确定旋转条纹与电畴组态间的一一对应关系，在生长过程中我们采用下列程序：停转-转 10 圈-再停转，其结果如图 2 所示．图 2 (a) 为表面旋转条纹，(b) 为晶体内部的电畴组态．可以看出，晶体转数、表面条纹数和内部电畴组态间具有明确的一一对应关系．细致地观察表面旋转条纹，发现该条纹为 10 圈螺纹线，而图 2 (b) 所示的内部电畴组态是 10 圈螺蜷面的截面图象，在该图中的左下角可以清楚地看到此螺蜷面的终端．功率条纹与旋转条纹同样地改变了晶体内部的电畴组态，但功率条纹中的负畴区实际上是在正畴基底中由密集的负畴构成的畴带 (见图 1)；而旋转条纹中的负畴区，是一片连续的层状负畴(见图 2(b))．这表明在旋转条纹中的钇浓度梯度较功率条纹中的锂浓度梯度更能有效地改变晶体中的电畴组态．这可能是由于旋转

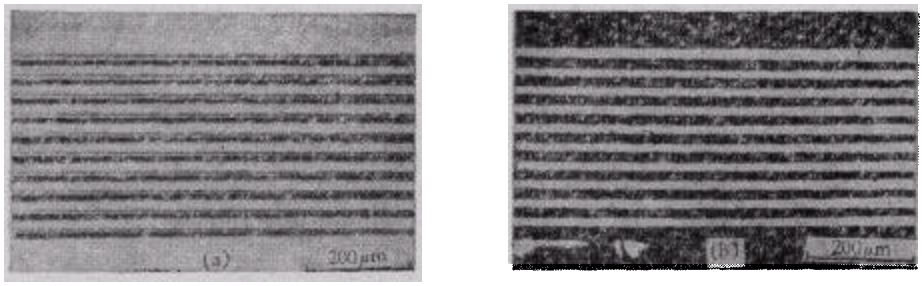


图 2 旋转条纹与铁电畴组态

条纹的周期较短故形成的浓度梯度较大以及钇离子价较大的缘故.

为了直接地用实验证实关于溶质浓度梯度决定了电畴组态的推论，用扫描电子显微镜及其X射线能谱分析研究了旋转条纹中的浓度分布与电畴组态的关系. 沿畴界的法线，逐点测定选区内钇的 L_α 谱线的强度，该强度比例于选区内的钇浓度. 测量时选区的直径为 0.125 μm，其结果示于图 3. 在该图中除了画出了钇浓度的分布曲线外，还表示出观测区内的电畴组态，其中阴影线表示正畴区. 可以看出畴界位于浓度分布曲线的最大值和最小值处;在正畴区内，浓度递减，浓度梯度为负,在负畴区内，浓度递增，浓度梯度为正. 这就直接地证实了上述关于浓度梯度决定了电畴组态的推论. 值得注意的是,在浓度曲线的最小处,曲线比较尖锐,浓度梯度的变号几乎是突变的;而在最大处，曲线光滑，浓度梯度的变号比较缓慢. 既然浓度梯度决定了电畴组态，则在畴界处梯度变号的这种明显差异必然影响到畴界形态. 这一设想为扫描电子显微镜的观察所证实. 图 4 为扫描电子显微镜所拍摄的照片. 可以看出，畴界具有两种形态，粗糙的畴界对应于浓度曲线的最大值（梯度变号比较缓

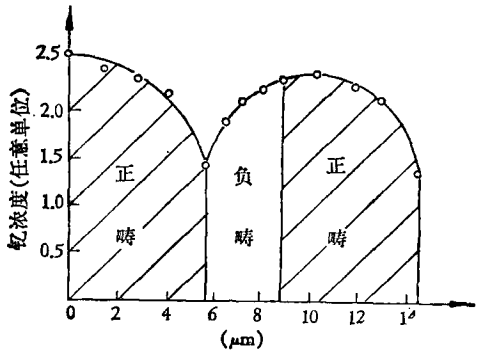


图 3 旋转条纹中钇浓度分布与铁电畴组态

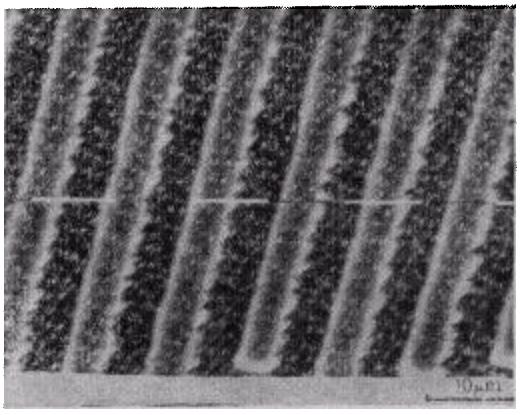


图 4 畴界形态（×1920）

慢)，光滑的畴界对应于浓度曲线的最小值(梯度变号近于突变)．这种效应在功率条纹中同样表现出来，如前所述，在直径最大处(显微生长速率最小和浓度最小处)，畴带的界面为尖锐界面；而在直径最小处(显微生长速率和浓度最大处)，畴带的界面为弥散界面，如图 1．

讨　　论

为了进一步阐明上述结果的意义，我们讨论下列若干问题．

关于聚片多畴 $LiNbO_3$ 单晶体的制备　我们已经确立了 $LiNbO_3$ 单晶体中生长条纹、溶质浓度起伏与电畴组态间的一一对应关系，得到了溶质浓度梯度决定了电畴组态的结论．故欲改变铁电晶体中的电畴组态，除可利用外电场外，还可利用晶体内部的溶质非均匀分布．我们已经有意识地在晶体中引入了旋转条纹，获得了周期性的浓度分布，从而制备了具有周期电畴组态的聚片多畴 $LiNbO_3$ 单晶体，而这种电畴组态的周期可以借助于改变提拉速率或晶体旋转速率而任意调节．

关于旋转条纹中的溶质分布　实验测得的旋转条纹中的溶质分布(图 3)和 Muargai, Gatos, Witt[9] 在直拉法生长的掺 Sb 的 Si 单晶中测得的旋转条纹中的溶质分布曲线相似，也和最近 Wilson[10] 在改进了 BPS 理论后计算所得的理论曲线相似．但是在晶体转轴偏离温场对称轴的情况下，实验测得的温度起伏具有正弦形式[6]，这种形式的温度起伏在晶体中所产生的浓度分布偏离了正弦曲线(见图 3)．这一现象可解释如下：一般说来，在生长动力学规律满足线性规律(非小面生长)的情况下，正弦式的温度起伏将引起正弦式的生长速率起伏；这样，生长速率高于平均速率的"半周期"内所生长的晶体较厚，在另一"半周期"内所生长的晶体较薄，故使晶体中的浓度分布曲线(空间分布曲线)产生了畸变．我们根据测得的平均生长速率、晶体旋转周期以及生长速率起伏的振幅，将实验测得的浓度空间分布曲线(图 5 中实线)转换为浓度的时间分布曲线(图 5 中虚线)．可以看出该曲线是和正弦曲线相近的．迄今，所有的分凝理论都认为，在固液界面处固相浓度 C_s 和液相浓度 C_l 间满足 $C_s = k_0 C_l$，k_0 为常数，即平衡分凝系数．故图 5 中的虚线也就反映了正弦式的温度起伏所引起的界面处液相浓度 C_l 关于时间的变化规律，这和最近 Wilson[10] 的理论预言是一致的．

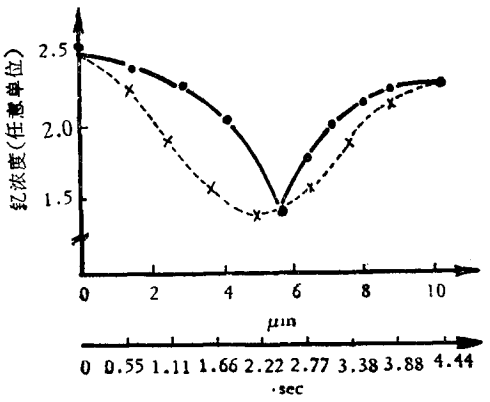


图 5　旋转条纹中溶质的空间分布(实线)与时间分布(虚线)

关于溶质非均匀分布的极化机制　溶质的非均匀分布可以改变铁电 $LiNbO_3$ 晶体中电畴组态的这一实验事实，可以定性地解释如下：一般说来，溶质是以离子状态存在于晶体中的，溶质的非均匀分布等效于晶体中空间电荷的非均匀分布(在这种掺杂(钇)的 $LiNbO_3$ 晶体中，特别是在降温和铁电相变过程中，通常这种空间电荷是不能完全被屏蔽

的),这就在晶体内部产生了电场;该电场强度即使较小,但在居里点附近晶体产生铁电相变的过程中,却能有效地诱导 $LiNbO_3$ 晶体中的 Li, Nb 离子产生择优位移. 在 $LiNbO_3$ 晶体中引入生长条纹后,如将其中周期性的浓度分布(图 3)近似地表示为正弦分布,则可导出晶体中的电场分布具有余弦形式. 这样就能看出,由此而诱发的聚片多畴的周期和浓度分布相同,而且浓度梯度决定了电畴组态.

有关扫描电子显微镜的工作是南京固体器件研究所过海洲和沈浩云同志协助完成的,作者致以谢意.

参 考 文 献

[1] K. Nassu, H. J. Levinston and G. M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**(1966), 983.
[2] H. T. Parfitt and D. S. Robertson, *Brit. J. Appl. Phys.*, **8**(1967), 1709.
[3] J. C. Peuzin and M. Tasson, *Phys. Stat. Sol.* a, **37**(1976), 119.
[4] 冯端、闵乃本、洪静芬、杨永顺、朱劲松、杨震、王业宁, *Appl. Phys. Lett.*, **37**(1980), 607.
[5] 洪静芬、孙政民、杨永顺、闵乃本, 物理, **9**(1980), 5.
[6] 闵乃本、洪静芬、孙政民、杨永顺, 物理学报, **30**(1981).
[7] J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 1987.
[8] M. Tasson, H. Legal, J. C. Gay, J. C. Peuzin and F. C. Lissal, *Ferroelectrics*, **13**(1976), 479; *Phys. Stat. Sol.* a, **31**(1975), 729.
[9] H. C. Muargai, H. C. Gatos and A. F. Witt, *J. Electron Chem. Soc.*, **123**(1976), 224.
[10] L. O. Wilson, *J. Crystal Growth*, 48(1980), 435.

THE CORRESPONDANCE BETWEEN GROWTH STRIATIONS AND STRUCTURES OF FERROELECTRIC DOMAINS IN CZOCHRALSKI-GROWN $LiNbO_3$ SINGLE CRYSTALS

MING NAI-BEN HONG JING-FEN FENG DUAN

(Department of Physics and Institute of Solid State Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The variations of ferroelectric domain structures related to rotational striations and power striations are observed. The one-to-one correspondance between rotational striations and structures of ferroelectric domains have been demonstrated. The distribution of solute concentration in rotational striation is measured by means of energy dispersive analysis of X-ray in scanning electron-microscope, and we reached the conclusion that the ferroelectric domain structures are dependent on the gradient of solute concentration. The coupling of the spontaneous polarization with the gradient of solute concentration is experimentally demonstrated for the first time.