

文章编号:1005-4642(2020)08-0001-13



铌酸锂铁电畴工程及其应用

王晓杰, 张国权

(南开大学物理科学学院, 天津 300071)

摘要: 铌酸锂晶体是目前最重要的人工晶体之一, 被誉为“光学硅”。铌酸锂晶体薄膜是最有应用前景的集成光电子学基质材料之一。在过去几十年的研究中, 铌酸锂晶体在材料生长、基础研究和器件应用方面取得了巨大进展。利用铌酸锂晶体畴工程制备的周期极化铌酸锂、波导以及导电畴壁在光频率转换、光开关、光调制以及纳米电子器件等领域有重要应用。本文介绍了铌酸锂微米尺寸和纳米尺寸畴结构的制备方法及其7个表征方式, 并从3个方面介绍了铌酸锂畴工程的应用及其研究进展。

关键词: 铌酸锂; 铁电畴工程; 非线性光学; 导电畴壁

中图分类号: O437

文献标识码: A

DOI: 10.19655/j.cnki.1005-4642.2020.08.001

铌酸锂(LiNbO_3)晶体是 $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ 系中被研究最多的化合物, 以其优异的电光($r_{33} = 30.9 \text{ pm/V}$)、声光以及非线性光学($d_{33} = 41.7 \text{ pm/V}$)等特质被称作“光学硅”, 在光参量振荡器、电光布拉格调制器、非线性回音廊模式腔、全息存储以及频率转换等领域具有重要的应用^[1-5]。铌酸锂晶体薄膜除了保持了体材料的优异物理性质之外, 还具有易于器件集成、体积小、响应快等特点, 广泛用于光波导、光开关和声表面波等器件。铌酸锂晶体薄膜制备技术的成熟, 促进了铌酸锂晶体薄膜在制备紧束缚光波导、电光调制器、回音廊模式光学微腔和微畴结构等方面的研究^[6-9], 使铌酸锂薄膜成为光电子学和集成光学最重要的候选材料之一。这些特性使铌酸锂有望成为下一代集成光电子芯片的核心基质材料。

1 铌酸锂晶体基本结构

铌酸锂晶体属于三方晶系, 具有 $3m$ 点群结构^[1]。铌酸锂晶体的原胞通常用六角原胞来表示, 原胞中含有6个分子, 三度对称轴为原胞的 c 轴, 对应的晶格参量为: $a_H = (0.514\ 829 \pm 0.000\ 002) \text{ nm}$, $c_H = (1.386\ 31 \pm 0.000\ 04) \text{ nm}$ 。

室温下, 铌酸锂晶体处于铁电相。晶体中的Li和Nb离子会分别偏离氧平面和氧八面体中心, 沿晶体 c 轴产生一定的位移, 产生沿 c 轴方向的电偶极矩, 即出现了自发极化。这时Li离子偏离氧八面体的公共面约 0.044 nm , Nb离子偏离氧八面体中心约 0.026 nm 。当晶体温度高于居里温度时, 铌酸锂晶体转变成顺电相。这时, Li和Nb离子分别位于氧平面和氧八面体的中心位置, 此时无自发极化。铌酸锂晶体是目前已知居里点最高($T_c = 1\ 210 \text{ }^\circ\text{C}$)和自发极化最大($P_s \sim 0.70 \text{ C/m}^2$, 室温)的铁电体。

2 铌酸锂铁电畴工程

铁电材料中存在许多自发极化的小区域, 每个极化方向相同的小区域称为铁电畴或电畴(Ferroelectric Domain), 不同电畴的边界称为畴壁(Domain Wall, DW)。平衡状态下, 铌酸锂晶体的宏观极化强度为零。通过对单畴化的铌酸锂晶体进行周期性极化反转即可制备出周期极化铌酸锂晶体(Periodically poled lithium niobate, PPLN)。PPLN中由于非线性系数符号的周期性变化, 可以满足准相位匹配(Quasi-phase matc-

收稿日期: 2020-04-17; 修改日期: 2020-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 61905123); 南开大学本科教育教学改革项目(No. NKJG2020023)

作者简介: 王晓杰(1990-), 男, 山东临沂人, 南开大学物理科学学院实验师, 博士, 主要从事非线性光学方面的研究以及物理实验教学。

通讯作者: 张国权(1971-), 男, 浙江诸暨人, 南开大学物理科学学院教授, 博士, 主要从事非线性光学和量子光学方面的研究。E-mail: zhanggq@nankai.edu.cn



hing, QPM)的条件,使通光过程中基频光与倍频光保持相位不失配,以获得较高倍频效率的二次谐波^[10]. 由于铌酸锂晶体制备相对简单,成本低廉,而且可以通过掺入杂质离子精确调控各种效应,PPLN已成为目前使用比较广泛的准相位匹配材料,在光频率转换、光开关、光调制等领域有重要应用^[2,5,11].

PPLN成熟的制备技术使铌酸锂晶体在非线性光学领域得到广泛应用. 利用准相位匹配技术,周期在 $6\sim 20\ \mu\text{m}$ 的PPLN能够在较宽的红外光谱范围内($800\sim 3\ 000\ \text{nm}$)实现高效的光参量过程. 主要的应用有可调谐相干光参量振荡器、倍频器,以及在光纤通信领域中使用的全光信号处理器件(包括宽带放大器以及频率转换器件等). 短周期PPLN($1\sim 6\ \mu\text{m}$)可以在可见光及近紫外波段范围内实现非线性频率转换等应用. 比如Takashi等人^[12]在周期 $\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 的PPLN中实现了 $330\ \text{nm}$ 倍频光的输出. 这些应用都是基于“共线传播”准相位匹配原理实现的,即泵浦光、信号光以及闲频光沿同一方向传播.

基于亚微米周期PPLN,泵浦光和信号光或者闲频光将可以沿着相反的方向传播,即实现基于“对向传播”的光参量相互作用过程^[13]. 这一效应可以在无透镜光参量振荡器、全光开关器以及太赫兹波辐射等领域得到应用^[14]. 特别地,基于短周期PPLN能够制备尺寸更小的单元器件,有助于器件的小型化和集成化.

研究发现铁电材料中的铁电畴壁由于其特殊的结构,在电学、光学等方面表现出不同于单畴结构的新颖物理特性,比如导电增强效应^[15-18]、光生伏打增强效应^[19-20]和磁耦合效应^[21]等. 特别是在电学方面,比如在 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)^[22]、 Ba-TiO_3 (BTO)^[23]、 BiFeO_3 (BFO)^[18]等材料中,原本绝缘的畴结构在畴壁处可以具有明显的导电特性. 如图1所示^[15],图1(a)表示倾斜的“头对头”类型畴壁,图1(b)表示垂直的“头对头”畴壁,图1(c)表示倾斜的“尾对尾”类型畴壁,图1(d)表示垂直的“尾对尾”畴壁. 在倾斜的畴壁处,为了保持电荷平衡必须存在相应的自由载流子^[15]. “头对头”类型导电畴壁的自由载流子是电子,“尾对尾”类型导电畴壁的自由载流子是空穴,载流子电荷密度满足

$$\sigma = 2P_s \sin \theta,$$

其中, P_s 为铌酸锂的极化强度, θ 为畴壁倾角^[24]. 目前报道的畴壁导电能力相比于体畴最大增大13个数量级^[25],并且利用导电畴壁可以制备非挥发性铁电存储器等器件^[26-27]. 由于畴壁可以很容易地被移动、创建,因此被视作良好的可擦除导电回路及存储器件^[26]. 此外,在有多畴结构的薄膜中,发现具有增强的光生伏打效应,可以测量到比单畴时更高的开路电压^[28-29],有望进一步提高铁电材料的光电转换效率. 铁电畴壁的这些特殊物理性能,因其纳米尺度、功能多样以及多场可控等优异特性而引起了研究人员的广泛关注.

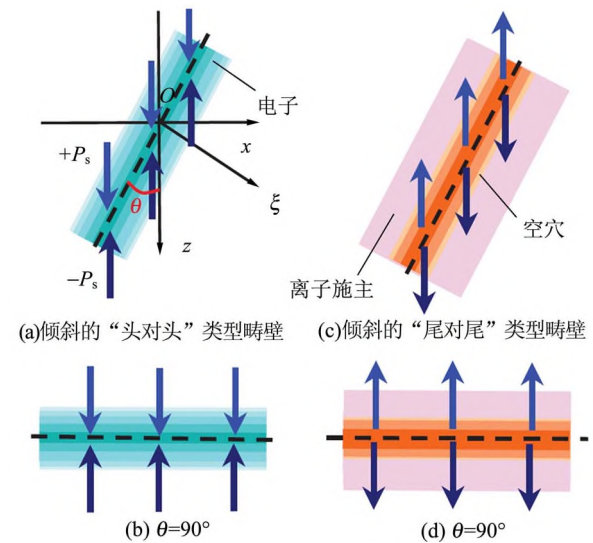


图1 铁电材料中导电畴壁示意图^[15]

3 铌酸锂畴结构制备技术

3.1 微米尺寸畴结构制备

对于铌酸锂晶体来说,传统的畴结构制备技术主要有电致畴反转技术、光辅助极化法以及光直写法. 当然,还有Ti扩散^[30]、电子束^[31]以及质子交换^[32]等方法,由于篇幅的限制,这里不再赘述,有兴趣的读者可以参考相关文献.

1) 电致畴反转技术(电场极化法)

电致畴反转技术的基本思想是在晶体极化方向的两端施加与自发极化方向相反的电场,当外加电场超过晶体的反转电场时,晶体的极化方向被改变,从而实现铁电畴的反转. 铌酸锂晶体中铁电畴的反转是一个内在动力学过程^[33]. 如图2所示^[34],一般认为,反转畴的形成分为以下4个阶段:畴核形成[图2(a)]、纵向生长[图2(b)]、横向扩张[图2(c)]以及融合稳定[图2(d)].

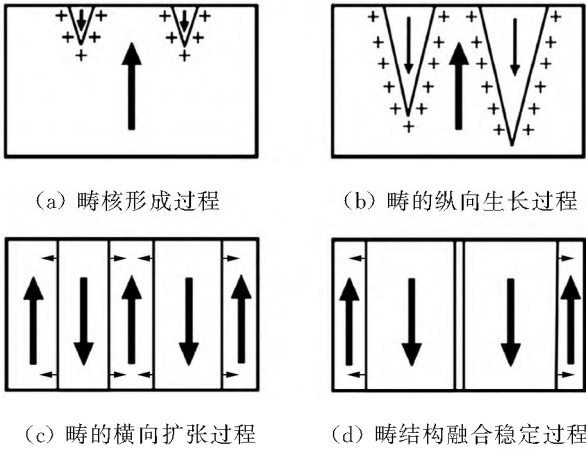


图 2 电致畴反转过程中反转畴的形成过程^[34]

在电致畴反转技术中,常用的电极构造如图 3 所示^[14],可以分为固体电极极化和液体电极极化. 其中,(a)为利用光刻技术和湿法刻蚀技术在铌酸锂晶体 $+z$ 面覆盖周期金属电极,在 $-z$ 面覆盖均匀金属电极;(b)为利用光刻技术在铌酸锂晶体 $+z$ 面覆盖周期光刻胶结构,并蒸镀 1 层金属电极,在 $+z$ 和 $-z$ 面使用饱和 LiCl 溶液液体电极;(c)为利用光刻技术和湿法刻蚀技术在铌酸锂晶体 $+z$ 面覆盖周期金属电极并覆盖 1 层光刻胶,在 $+z$ 和 $-z$ 面使用饱和 LiCl 溶液液体电极;(d)为利用光刻技术在铌酸锂晶体 $+z$ 面覆盖周期光刻胶结构,在 $+z$ 和 $-z$ 面使用饱和 LiCl 溶液液体电极;(e)为利用光刻技术和刻蚀技术在 Si 晶片表面制备“V”形凹槽并覆盖到铌酸锂晶体 $+z$ 面上,在 $-z$ 面制备均匀金属电极;(f)为在晶体 $+z$ 面覆盖周期 Ta 金属,并抽成真空 $[10^{-7}$ Torr(1 Torr \approx 133.322 Pa)],距离晶体 $-z$ 面 5 mm 处放置一电晕线,利用电晕放电效应使铁电畴结构反转. 本质上都是利用电极构造周期分布的电场使部分区域极化方向反转,进而实现铌酸锂晶体中极化方向的周期性反转.

电致畴反转技术的优点是可以实现大面积的极化反转,实现 PPLN 的批量化制备. 但是,该技术具有比较明显的不足^[14,35]:

- 1) 受晶体对称性的限制,畴结构的形状为六角形结构,因此难以制备出任意形状的畴结构.
- 2) 受光刻技术限制及畴生长过程的展宽效应的影响,难以制备出亚微米周期的畴结构.
- 3) 较高反转电场易击穿晶体(击穿电压 ~ 20.0 kV/mm),在较厚晶体中不易制备 PPLN.

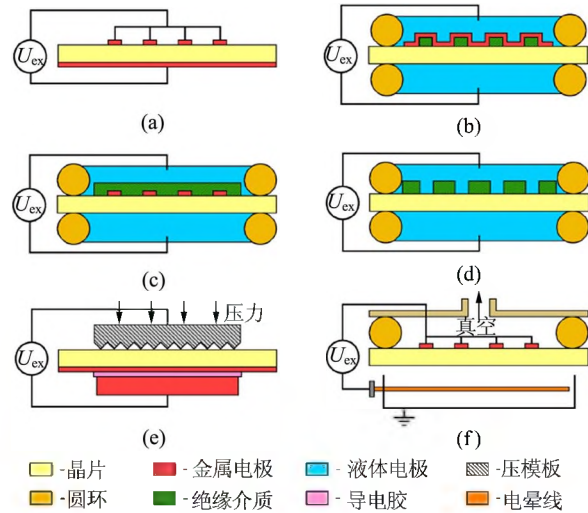


图 3 电致畴反转技术实验中各种不同的电极设计示意图^[14]

3.2 光辅助铁电畴反转以及光直写技术

由于电致畴反转技术的限制,人们开始寻找更有效的极化方法来克服电致畴反转技术的不足,其中最有效、最有潜力的方法之一是光辅助极化技术.

激光辐照能够降低晶体的反转电压首先是在铌酸锂晶体中发现的^[36]. 随后,在 2003 年, Fujimura 等人^[37]发现在铌酸锂晶体中也存在类似的效应,在极化过程中引入激光可以有效降低晶体的极化反转电压. 由于在极化过程中还需要有外加电场的存在,因此该技术被称为光辅助极化反转技术(Light-assisted domain inversion). 光辅助极化反转技术所使用的典型实验装置如图 4 所示^[38]. 其中, L_1 和 L_2 为透镜,P为偏振片,F为滤波片,HV为高压电源. 实验中使用 514 nm 激光作为辐照光照,使用 633 nm 可见光作为监测光实时监测极化反转过程.

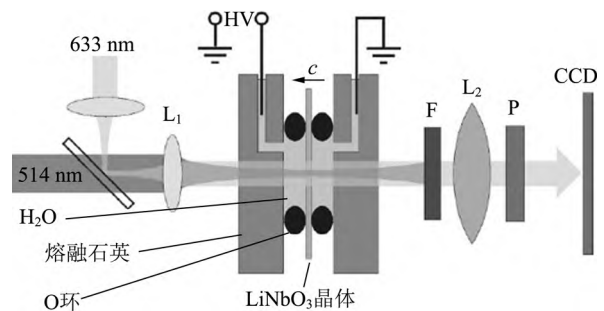


图 4 光辅助极化反转实验装置示意图^[38]

一般认为,激光可在晶体内产生与自发极化方向相反的空间电荷场,从而降低晶体的矫顽场.并且激光对矫顽场降低的程度依赖于所使用的晶体类型、激光波长以及激光的光强等因素^[35].

光辅助极化反转技术最大的优点是不再需要较高的外加电场,从而避免了电场极化过程中的击穿效应.此外,采用光辅助极化反转技术所制备的畴结构不受晶体对称性的限制,可以制备任意形状的畴结构.

另外,实验发现若采用短波长的深紫外光为光源,将会出现截然不同的实现现象.如果光照面是晶体的 $+z$ 面,在后续的电场极化过程中,紫外光照区域不会出现畴结构的反转,这种效应被称为极化抑制(Poling inhibition)^[39-40].这主要是由于铌酸锂晶体对深紫外激光的强烈吸收,因此在聚焦光斑处,晶体温度急剧上升,温度接近或者超过晶体的居里点或者熔点.此时,晶体中的锂离子在温度梯度作用下开始向外扩散,造成光照区域锂离子减少,从而引起此区域矫顽场的升高.

如果光照面是晶体的 $-z$ 面,在不需要外加电场时就可以直接实现畴结构反转,这种效应被称为紫外光直写畴结构技术(Light direct writing domain engineering)或者全光极化技术(All-optical poling, AOP)^[41-42].这主要是由于铌酸锂晶体对深紫外激光的强烈吸收,引起光照区域温度升高.关闭紫外光后,由于温度的急剧改变,晶体内部会形成较强的热释电场,正是该电场引起了晶体极化方向的改变^[35].

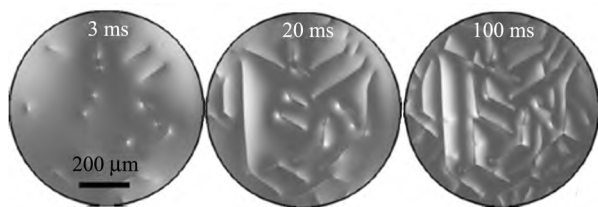
3.3 纳米畴结构制备技术

对于现在已有的技术来说,传统的极化技术在制备纳米畴结构时相对比较困难^[44].前面提到,外加电场极化制备畴结构的过程中存在展宽效应,在制备微/纳畴结构时将会导致畴结构的合并,这将严重影响频率转换效率.因此,要想制备出理想的微/纳畴结构,首先需要克服畴结构生长过程中的展宽效应.其次,在非平衡反转条件下制备的畴结构具有不规则的形状.这种无序生长的畴结构将会导致畴壁的方向偏离晶轴方向,形成非规则的畴结构^[43].特别地,由于铌酸锂晶体存在导电吸附表层或者存在导电畴壁,畴结构的生长将会不可控^[15,44-45].因此,要想制备出周期在微/纳米量级的PPLN结构,需要探索新的极化技术.

目前,纳米畴结构制备技术主要有以下几种:

1) 脉冲激光直写技术

铌酸锂晶体对紫外光和红外光有较强的吸收,因此脉冲激光直写技术通常使用红外^[16]或紫外脉冲光^[17]作为光源.脉冲光聚焦到晶体表面时,会形成极大的温度梯度场,在晶体冷却过程中形成热释电场,从而引起晶体极化方向的改变.由于该反转是在高度非平衡的条件下进行的,生长的畴结构具有随机性的特点,如图5所示^[16].实验过程采用偏光显微镜观测法实时监测.利用紫外光形成的畴结构为表面畴,宽度最小可以到80 nm,深度一般在 $2\ \mu\text{m}$ 左右^[46].而利用红外光可以制备深度达到 $200\ \mu\text{m}$ 的纳米畴结构.



(a)成核过程 (b)畴核生长 (c)畴结构分叉生长

图5 利用脉冲激光($\lambda=1\ 064\ \text{nm}$)辐照铌酸锂晶体形成畴结构的过程^[46]

2) 背向反转技术

背向反转技术最早由Shur等人^[48]于2000年提出.在电极极化过程中,如果所加脉冲电压的时间小于屏蔽电场的弛豫时间,当极化电压信号结束后,屏蔽电场还没有得到有效补偿,被外电场极化反转的畴结构就有可能在屏蔽电场的作用下发生背向反转,极化方向恢复到初始状态.一般情况下,背向反转从电极的边缘开始形成.因此,这种效应会导致新畴的劈裂,从而形成亚微米畴结构.利用该技术制备的纳米畴结构宽度在百纳米量级,深度可以到 $50\sim 100\ \mu\text{m}$,如图6所示^[48].由于背向反转过程是自发进行的,制备的畴结构是准规则的畴结构阵列,非线性转换效率相对较低.

3) 多脉冲极化技术

电场极化技术的缺点之一是畴结构的展宽效应.为了抑制这一现象,Tomoya等人^[19]通过实验发现,在极化过程中采用脉冲式电压信号可以有效抑制畴结构的展宽效应,利用该技术制备出的畴结构周期在 $2.2\sim 2.9\ \mu\text{m}$ 范围内,深度约为 $1.5\ \mu\text{m}$,实验结果如图7所示^[19].实验条件为电

压脉冲宽度 5 ms, 间隔 5 s, 电压 5 kV/400 μm , 极化次数为 5 次.

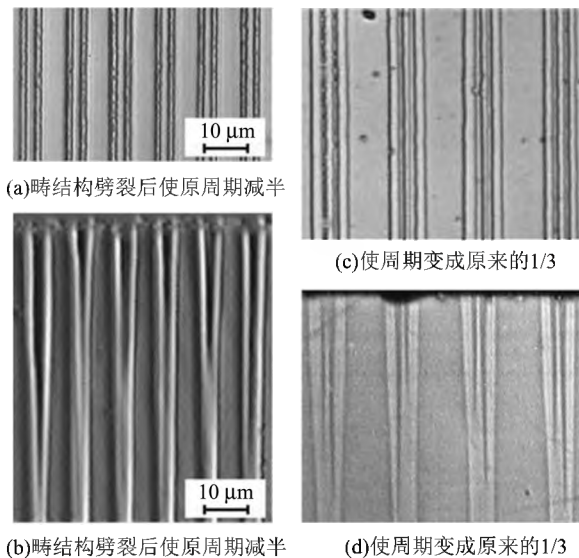


图 6 背向反转过程使畴结构劈裂^[48]

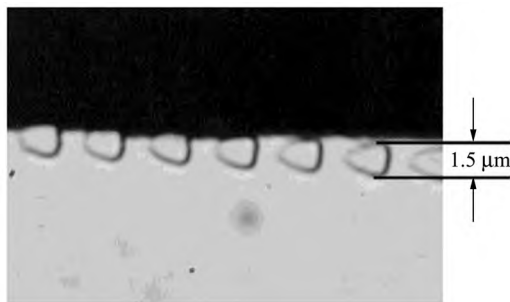


图 7 利用多脉冲极化技术在掺镁摩尔分数为 5% 铌酸锂晶体中制备的畴结构的 Y 切面图像^[49]

2003 年, Mizuuchi 等人^[50] 利用多脉冲电场极化技术, 在 2 mm 厚的掺镁铌酸锂晶体中成功制备出了周期为 1.4 μm 的 PPLN 结构, 并得到了 341.5 nm 的倍频光, 归一化的转换效率达到每瓦 5.4%. 在 2013 年, Takashi 研究组利用双极电压脉冲极化技术, 在掺镁铌酸锂晶体中制备出周期约为 1 μm 的 PPLN 结构^[12]. 利用该技术制备的微/纳米畴结构的深度可以达到 30 μm .

4) 电子束曝光技术

电子束曝光的精度可达到 nm 量级, 在微纳加工领域得到广泛应用. 由于电子的存在在晶体表面会形成附加电场, 当该电场超过晶体的反转电场时, 引起极化方向的改变. 形成的畴结构尺寸与电子束剂量成正比, 如图 8 所示^[51], 其中, 图 (a) 和图 (b) 分别为 Z 面和 Y 面的畴结构, 从左到

右电子束剂量变化范围为 22~28.8 nC. 因此降低电子束的剂量可以获得较窄的畴结构, 但带来的问题是畴结构的深度也会随之减小. 目前, 利用该技术在掺镁铌酸锂晶体中制备的畴结构深度最大可以达到 200 μm ^[51].

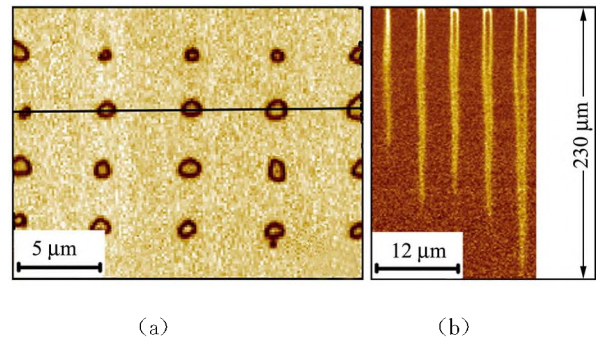


图 8 利用电子束曝光在铌酸锂晶体中制备纳米畴结构^[51]

5) 利用镀膜技术辅助制备畴结构

2014 年, Boes 等人^[52] 报道了一种全新的制备纳米畴结构的思路. 在铌酸锂晶体表面镀一层带有微结构的 Cr 膜, Cr 膜对聚焦光 ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 光斑直径 6 μm) 有强烈的吸收, 而晶体对聚焦光的吸收可忽略. 因此会实现晶体的局部加热, 由于热释电场的形成引起该区域发生极化反转, 实验结果如图 9 所示^[52]. 这种方法类似于紫外光直写畴结构技术. 光刻技术的精度可达到亚微米以下, 因此畴结构的尺寸不受光斑大小的限制, 从而可制备出较小尺寸的畴结构. 由于该技术利用的仍是热释电场, 所以制备出的畴结构仍为表面畴.

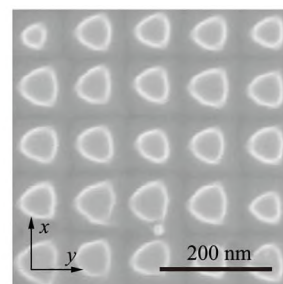


图 9 二维畴结构的 SEM 图像(周期 100 nm)^[52]

6) 原子力显微镜针尖直写技术

扫描探针显微技术被认为是材料科学领域自 1950 年以来最重要的进展之一. 为了研究导电性较差的样品体系中的表面结构, 1986 年 IBM 的 Binnig 和斯坦福大学的 Quate 等人^[53] 在扫描隧道显微镜的基础上发明了第 1 台原子力显微镜. 在此基础上发展起来的高压原子力显微镜

(High-voltage atomic force microscope, HVAFM)在制备纳米尺寸铁电畴结构方面具有独特的优势. 利用其极小的针尖,可以制备小于百纳米尺寸的畴结构,或者亚微米周期的 PPLN^[54-56]. 如图 10 所示^[56],利用原子力显微镜在铌酸锂晶体薄膜中可以制备出百纳米大小的畴结构. 高压原子力显微镜的发展对于以铁电材料为基质的光学或光电子器件的发展具有重要的推动作用.

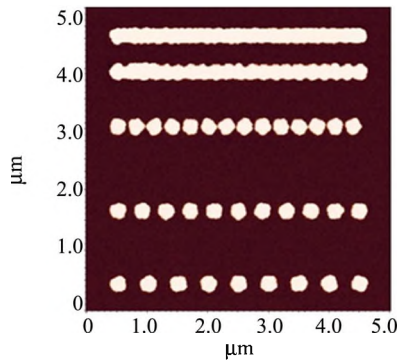


图 10 利用原子力显微镜在铌酸锂晶体薄膜中制备的畴结构^[56]

4 铌酸锂畴结构表征技术

通过畴结构的观测技术可以检验畴结构的质量以及测量畴结构的尺寸等,对于畴结构的制备具有重要的指导意义^[34]. 本文简述了几种实验室常用的检测手段.

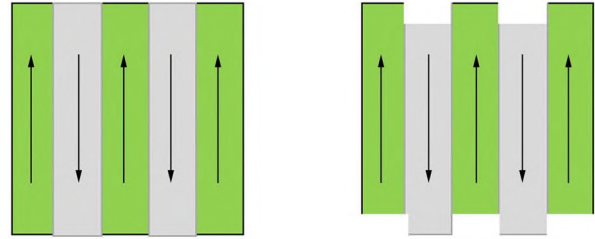
1) 染墨法

铌酸锂是一种热释电材料,其自发极化强度受晶体温度影响($\Delta P = \gamma \Delta T$,其中, ΔP 为自发极化矢量变化, ΔT 为温度变化, γ 为热电张量系数). 所以当晶体温度降低时,铌酸锂晶体的自发极化强度增大. 由于屏蔽电荷来不及补偿,晶体 $+z$ 面带正电荷,将吸附带负电的石墨. 实验中将铌酸锂加热至一定温度,再放入带负电的石墨溶液中,粘有石墨的端面即为 $+z$ 面.

2) 氢氟酸腐蚀法

氢氟酸(HF)是一种广泛使用的腐蚀剂. 室温下,铌酸锂晶体 $+z$ 和 $-z$ 面在氢氟酸中的腐蚀速度不同: $-z$ 面腐蚀速率大约为 $1 \mu\text{m}/\text{h}$,而 $+z$ 面的腐蚀速率几乎为 0 ^[57-58]. 利用这种特性,铌酸锂晶体中的畴结构在腐蚀后就可以显现出来(如图 11 所示),利用光学显微镜、SEM 或者 AFM

可以看清畴结构的形貌. 这种方法具有较高的分辨率,是目前观测畴结构最常用的手段之一. 但是腐蚀法会改变甚至破坏原始的畴结构^[59].



(a) 腐蚀前

(b) 腐蚀后

图 11 铌酸锂晶体腐蚀前后 $+z$ 和 $-z$ 面的变化示意图

3) 数字全息法

数字全息技术基于激光干涉原理,将晶体放置在光路中,由于反转畴与原生畴区域的折射率不同,因此当晶体发生极化反转时,出现相位的改变,在 CCD 上的干涉条纹就会发生变化. 通过进一步的处理,可以得到畴结构的图像^[60-61]. 但是该方法只有当畴结构的深度较大时,畴结构的信号才不会被噪声淹没.

4) 电光成像法

电光成像是依据不同极化方向的区域中晶体电光系数符号的不同,在有外电场时,不同极化方向的区域产生不同的折射率变化. 具体为:

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_o^3 \gamma_{23} E_{cx},$$

其中, n_o 表示 o 光的折射率, γ_{23} 表示晶体的电光系数, E_{cx} 表示外加场强. 对于同成分铌酸锂晶体来说,当晶体两端所加电场 E_{cx} 为 $21 \text{ kV}/\text{mm}$, $\gamma_{23} = 8.4 \text{ pm}/\text{V}$ 时, $\Delta n \approx 9.1 \times 10^{-4}$. 折射率的改变将使探测光在畴壁处发生散射^[62-63]. 由于该方法可以实时观测畴结构的生长过程,是广泛使用的畴结构观测技术之一^[64-67]. 图 12 所示的实验装置^[66]为南开大学郑守君等人设计的类似共聚焦显微镜的实时观测系统,其中, $L_1 \sim L_4$ 为透镜, F 为 532 nm 滤波片,PBS为分束镜,HVG为高压电源放大器,SG为信号发生器,FOI为光纤照明灯, S 为铌酸锂晶体, P 为铌酸锂晶体的极化方向. 由于激光和探测光共用同一物镜,因此当在 CCD 上观测到晶体表面时,激光也同时聚焦到晶体表面上,从而实现了实时观测的目的. 共聚焦显微镜具有较高的分辨率,该装置的精度可以达到微米量级,可以满足常规的实验需求.

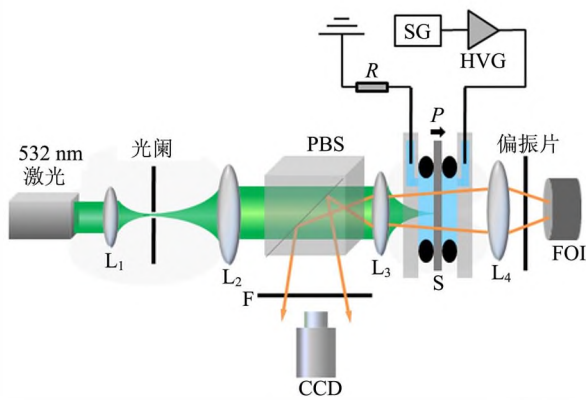
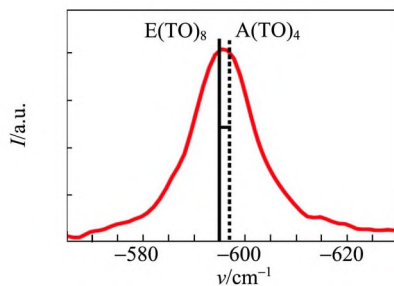


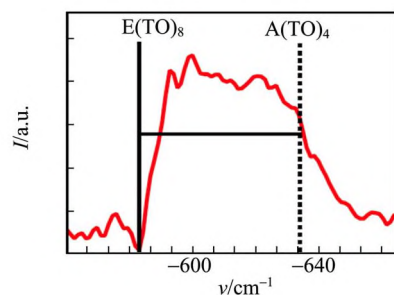
图 12 类共聚焦显微观测系统示意图^[66]

5) 共焦拉曼显微技术

拉曼光谱是用于分析晶格以及分子的振动、转动模式的测试技术, 对材料的晶格结构、内部的应力变化以及声子和电子之间的相互作用非常敏感. 室温下, 铌酸锂晶体属于 $R3c$ 空间群, 共有 13 个活性拉曼振动模式. 由于畴壁处存在巨大应力, 将会导致拉曼振动峰积分面积、强度 (如图 13 所示^[68])、半高宽或频率的改变^[68-69]. 利用这一特点可以精确区分体畴和畴壁结构, 从而实现畴结构的表征^[70-73]. 该技术具有较高的空间分辨率 (到衍射极限)、可以实现三维观测以及无损观测等特点.



(a) LiTaO_3

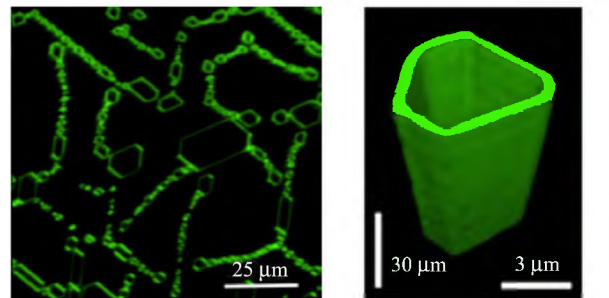


(b) LiNbO_3

图 13 LiTaO_3 和 LiNbO_3 中 $E(\text{TO})_8$ 和 $A(\text{TO})_4$ 模式在 $x(xz)z$ 配置下畴壁处拉曼光谱强度的变化^[68]

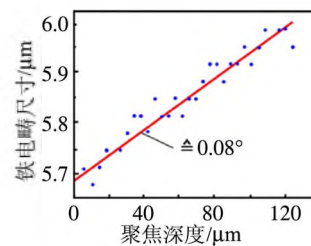
6) 二次谐波扫描法

研究发现, 铌酸锂晶体的二阶非线性系数 ($\chi^{(2)}$) 在畴壁两侧由 $-\chi^{(2)}$ 变到 $+\chi^{(2)}$ 时, 如果在畴壁处满足一定的相位匹配条件, 就会发生明显的非线性切伦科夫辐射 (Čerenkov-type second harmonic generation, CSHG)^[74-75]. 这一特性使得在不破坏原有畴结构的基础上, 能以非常高的空间分辨率和高对比度形成三维的畴结构图像 (如图 14 所示^[76]), 因此被广泛应用于畴结构表征及导电畴壁的研究^[76-78].

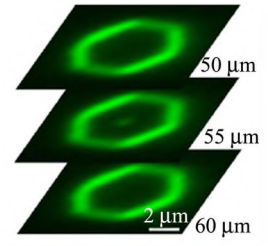


(a) 在 xOy 面内扫描得到的畴结构二维图像

(b) 畴壁的三维图像



(c) 畴的尺寸随探测深度的变化



(d) 在不同深度得到的畴壁图像

图 14 利用畴壁的非线性效应在掺杂摩尔分数为 5% 铌酸锂晶体中实现畴结构的三维观测^[76]

7) 压电力显微镜分析技术

压电力显微镜 (Piezoresponse force microscopy, PFM) 分析技术是在原子力显微镜 (AFM) 技术基础上发展起来的一种表面分析技术. PFM 是利用导电探针对材料表面施加外部激励电场时引起的电致形变. 不同方向的畴形变不同, 进而探测到畴结构. 为了有效探测样品的形变, 通常对探针施加某一固定频率 (远低于探针共振频率) 的激励信号. 通过记录材料压电响应的振幅和相位就能获得畴和畴壁的空间分布. 该技术可以在纳米尺度 (10~20 nm) 上研究铁电材料的铁电特性, 并对铁电畴结构进行反转和无损分析^[79-81].

铌酸锂晶体具有较大的压电系数^[1],较小的激励电压就可以引起明显的形变,PPLN 晶体经常被用作 PFM 测试的标准样品.图 15 为利用 PFM 得到的铌酸锂晶体薄膜中周期畴结构的相位图和振幅图^[82].

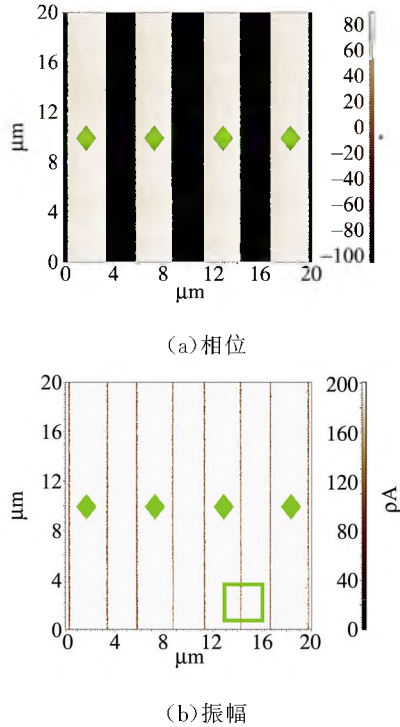


图 15 铌酸锂晶体薄膜中畴结构的相位和振幅图(其中菱形标记的区域为反转畴区域)^[82]

5 铌酸锂畴工程的应用

5.1 非线性光学

自从 1960 年第 1 台红宝石激光器诞生以来,传统激光器一般只能产生特定波长的激光^[82].利用非线性光学晶体实现激光频率转换成为了拓展激光波长的重要手段.但是利用非线性晶体实现激光频率转换必须满足相应的相位匹配条件.比如双折射相位匹配技术中,通过调整入射光与晶体光轴的角度从而达到相位匹配,实现倍频光的输出.相位匹配虽然可以实现激光频率的转换,但是相位匹配条件限制了人们对铌酸锂晶体的最大非线性系数的利用和输出频率范围.

准相位匹配(QPM)概念是在 1962 年由 Armstrong 等人^[10]首次提出的,通过在晶体通光方向上周期性地改变二阶非线性系数,在垂直于光轴方向上产生额外的倒格矢 \mathbf{G} .通过这个倒格矢 \mathbf{G} 来补偿倍频光和基频光之间的相位失配,实

现基频光和倍频光之间的单方向能量转移.如图 16 所示,当 \mathbf{G} 满足 $\mathbf{K}_2 - 2\mathbf{K}_1 - \mathbf{G} = 0$ 时,入射基频光与出射倍频光满足准相位匹配条件,即可产生二次谐波,其中 \mathbf{K}_1 和 \mathbf{K}_2 分别为基频光和倍频光的波矢.

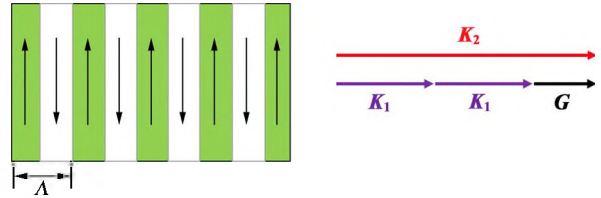


图 16 周期极化铌酸锂的准相位匹配

准相位匹配的特点是频率转换效率随着周期性结构长度的增加而增加^[83].虽然在相同传播长度时,基于准相位匹配条件的非线性转换效率比完美相位匹配条件下的低,但由于准相位匹配不受相干长度的限制,可以通过增加晶体中周期结构的长度来弥补转换效率,得到较高的输出光强.相对于双折射相位匹配,准相位匹配具有以下优点:

1) 可以制备期望的 PPLN 相位匹配周期,从而实现宽光谱范围内的非线性效应.

2) 在 QPM 中,不再需要具有正交偏振特性的基频波和谐波,这样就能够利用材料最大的非线性张量元,显著提高转换效率.对于 LiNbO_3 晶体,使用晶体中最大的非线性张量元 d_{33} ,可以增加约 20 倍的非线性增益.

3) QPM 技术属于非临界相位匹配,而且不存在光孔效应,因此可以使用聚焦光束进一步增加增益系数.

4) 可以通过改变 PPLN 的温度或者改变通光方向,甚至制作不同间隔的光栅等方法实现输出光的调谐.

铌酸锂晶体具有较宽的透明窗口(350 nm~5 μm)及较高的非线性系数($d_{33} = 41.7 \text{ pm/V}$)^[11],利用铌酸锂晶体畴工程制备的 PPLN 已成为目前广泛使用的非线性光学材料,在倍频器^[83-84]、光参量振荡器^[85-86]等领域都有重要的应用.

除此之外,PPLN 也可应用于纠缠光子源和艾利光束的产生等非线性过程^[87-89].

5.2 集成光学

以光子作为信息载体的集成光学具有高速、

大容量的信息传递和处理能力. 把有源-无源光学元件甚至于将电学元件集成在一起,有利于制备体积小、性能稳定可靠、效率高、功耗低、使用方便的集成光学或光电子学系统,是集成光学的发展趋势. 铌酸锂光波导将铌酸锂优秀的光学性能与光波导优良的传输特性相结合,提供了一种高效小型化的光学系统,一直被认为是实现集成光学回路的候选平台^[90-92]. 为了进一步提高调制器和谐振器等光学器件的效率和紧凑性,通常的方法是使用脊形波导代替传统的扩散或质子交换波导. 这种脊形波导微结构由于其和空气之间较大的折射率差异从而提供了更好的光学模式的横向限制^[50]. 通常可采用湿法刻蚀或通过诸如离子束研磨或等离子体刻蚀的干法刻蚀工艺来实现脊波导的制备^[93-94]. 当铌酸锂畴工程与常规化学刻蚀技术结合起来时,可以方便地在晶体的表面和体内制备波导结构. 利用铌酸锂畴工程制备的脊波导具有更低的光学损耗和更高的转换效率^[95].

5.3 微纳电子学

铌酸锂晶体禁带宽(室温下的带隙宽度约为4.0 eV),一般情况下是典型的n型导电. 在室温或者接近室温的环境中,未还原或者名义纯铌酸锂晶体的电导率在 $10^{-16} \sim 10^{-18} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内^[96]. 因此,受铌酸锂晶体禁带宽、电导率低以及缺少稳定的p型电导限制,铌酸锂晶体在电学方面未曾展示出任何应用的前景,在有源器件方面的应用受到了限制. 目前,通常的思路是通过掺杂手段在铌酸锂晶体中引入杂质能级,改变其载流子输运特性. 例如,在铌酸锂中掺入 Ar^+ , He^+ 和 Fe^3+ (Fe^{2+})等可以在一定程度上提高铌酸锂的暗电导^[97-99].

近年来的研究发现,与体畴不同,铌酸锂畴壁具有非常明显的导电能力. 通过调控畴壁的倾角,铌酸锂畴壁处电导可高达 $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[25],远高于体畴的导电能力. 实验还发现,在紫外光辐照下畴壁比体畴区域具有更强的光电导能力^[24]. 这些效应的发现为进一步挖掘铌酸锂在光电集成、存储等领域的应用提供了可能^[26-27,100]. 由于铌酸锂晶体薄膜技术的发展及其在集成光电子学领域的潜在应用,越来越多的研究者开始利用原子力显微镜在铌酸锂晶体薄膜中制备铁电畴并研究畴壁的导电性^[53-56,82,101].

6 总结与展望

基于铌酸锂铁电畴工程的研究与应用极大地拓展了铌酸锂在非线性光学和集成光学,甚至是微纳电子学领域的应用. 随着集成光学的需求以及铌酸锂晶体薄膜制备工艺的成熟,微纳米尺寸畴结构的制备成为研究的热点. 研究对象由传统的块状材料转向薄膜材料,极化方式由传统的电场极化方式转向光辅助极化以及利用原子力显微镜针尖直写技术,表征方式由传统的腐蚀法、偏光法等转向具有更高空间分辨率的共焦拉曼显微技术、可3D显示的二次谐波扫描法以及具有纳米尺度空间分辨率的压电力显微镜表征技术. 应用领域由传统的单个器件转向多器件集成,并促进铌酸锂畴壁在电子学领域的应用. 我们相信随着铌酸锂铁电畴工程的深入研究,必将促使铌酸锂在下一代集成芯片应用中扮演重要的角色.

参考文献:

- [1] Weis R S, Gaylord T K. Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure [J]. *Appl. Phys. A*, 1985, 37(4):191-203.
- [2] Poberaj G, Hu H, Sohler W, et al. Lithium niobate on insulator (LNOD) for micro-photonics devices [J]. *Laser & Photonics Rev.*, 2012, 6(4):488-503.
- [3] Kong Y, Bo F, Wang W, et al. Recent progress in lithium niobate: Optical damage, defect simulation, and on-chip devices [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 32(3):1806452.
- [4] Wang C, Zhang M, Chen X, et al. Integrated lithium niobate electro-optic modulators operating at CMOS-compatible voltages [J]. *Nature*, 2018, 562(7725):101.
- [5] 孔勇发,许京军,张光寅,等. 多功能光电材料:铌酸锂晶体[M]. 北京:科学出版社,2005.
- [6] Li X P, Chen K X, Hu Z F. Low-loss bent channel waveguides in lithium niobate thin film by proton exchange and dry etching [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(5):1322-1327.
- [7] Mackwitz P, Rüsing M, Berth G, et al. Periodic domain inversion in x-cut single-crystal lithium niobate thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108(15):152902.
- [8] Bo F, Wang J, Cui J, et al. Lithium-niobate-silica

- hybrid whispering-gallery-mode resonators [J]. *Adv. Mater.*, 2015,27(48):8075-8081.
- [9] Wang C, Zhang M, Stern B, et al. Nanophotonic lithium niobate electro-optic modulators [J]. *Opt. Express*, 2018,26(2):1547-1555.
- [10] Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J, et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric [J]. *Phys. Rev.*, 1962,127(6):1918-1939.
- [11] Arizmendi L. Photonic applications of lithium niobate crystals [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2004, 201(2):253-283.
- [12] Takashi S, Toshiaki S. Fabrication of $\sim 1 \mu\text{m}$ period poled structures in $\text{MgO} : \text{LiNbO}_3$ by bipolar pulse application [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013,52(10R):100204.
- [13] Canalias C, Pasiskevicius V. Mirrorless optical parametric oscillator [J]. *Nat. Photon.*, 2007,1(8):459-462.
- [14] Shur V Y, Akhmatkhanov A R, Baturin I S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2015,2(4):040604.
- [15] Eliseev E A, Morozovska A N, Svechnikov G S, et al. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors [J]. *Phys. Rev. B*, 2011,83(23):235313.
- [16] Vul B M, Guro G M, Ivanchik I I. Encountering domains in ferroelectrics [J]. *Ferroelectrics*, 1973,6(1):29-31.
- [17] Ma J, Ma J, Zhang Q, et al. Controllable conductive readout in self-assembled, topologically confined ferroelectric domain walls [J]. *Nat. Nano.*, 2018,13:947-952.
- [18] Seidel J, Martin L W, He Q, et al. Conduction at domain walls in oxide multiferroics [J]. *Nat. Mater.*, 2009,8(3):229-234.
- [19] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices [J]. *Nat. Nano.*, 2010,5(2):143-147.
- [20] Kurinec S K. Emerging photovoltaic materials: silicon & beyond [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2018:105-140.
- [21] Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature [J]. *Nat. Mater.*, 2006,5(10):823-829.
- [22] Guyonnet J, Gaponenko I, Gariglio S, et al. Conduction at domain walls in insulating $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films [J]. *Adv. Mater.*, 2011,23(45):5377-5382.
- [23] Sluka T, Tagantsev A K, Damjanovic D, et al. Enhanced electromechanical response of ferroelectrics due to charged domain walls [J]. *Nat. Commun.*, 2012, 3:748.
- [24] Schröder M, Haußmann A, Thiessen A, et al. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012,22(18):3936-3944.
- [25] Werner C S, Herr S J, Buse K, et al. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate [J]. *Sci. Rep.*, 2017,7(1):9862.
- [26] Sharma P, Zhang Q, Sando D, et al. Nonvolatile ferroelectric domain wall memory [J]. *Science Advances*, 2017,3(6):e1700512.
- [27] Wolba B, Seidel J, Cazorla C, et al. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2018,4(1):1700242.
- [28] Bhatnagar A, Roy Chaudhuri A, Heon Kim Y, et al. Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO_3 [J]. *Nat. Commun.*, 2013,4: 2835.
- [29] Yang M M, Bhatnagar A, Luo Z D, et al. Enhancement of local photovoltaic current at ferroelectric domain walls in BiFeO_3 [J]. *Sci. Rep.*, 2017,7:43070.
- [30] Miyazawa S. Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO_3 optical waveguide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1979,50(7):4599-4603.
- [31] Yamada M, Kishima K. Fabrication of periodically reversed domain structure for SHG in LiNbO_3 , by direct electron beam lithography at room temperature [J]. *Electron. Lett.*, 1991,27(10):828-829.
- [32] Dolbilov M A, Shishkin E I, Shur V Y, et al. Abnormal domain growth in lithium niobate with surface layer modified by proton exchange [J]. *Ferroelectrics*, 2010,398(1):108-114.
- [33] Miller G D. Periodically poled lithium niobate: modeling, fabrication, and nonlinear-optical performance [D]. Stanford: Stanford University, 1998.
- [34] Shur V Y, Zelenovskiy P S. Micro- and nanodomain imaging in uniaxial ferroelectrics: Joint application of optical, confocal Raman, and piezoelectric force microscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2014, 116(6): 066802.
- [35] Ying C Y J, Muir A C, Valdivia C E, et al. Light-mediated ferroelectric domain engineering and microstructuring of lithium niobate crystals [J]. *Laser &*

- Photonics Rev. , 2012,6(4):526-548.
- [36] Brown P T, Ross G W, Eason R W, et al. Control of domain structures in lithium tantalate using interferometric optical patterning [J]. Opt. Commun. , 1999, 163(4-6):310-316.
- [37] Fujimura M, Sohmura T, Suhara T. Fabrication of domain-inverted gratings in MgO : LiNbO₃ by applying voltage under ultraviolet irradiation through photomask at room temperature [J]. Electron. Lett. , 2003,39(9):1.
- [38] Sones C L, Wengler M C, Valdivia C E, et al. Light-induced order-of-magnitude decrease in the electric field for domain nucleation in MgO-doped lithium niobate crystals [J]. Appl. Phys. Lett. , 2005,86(21):212901.
- [39] Sones C L, Muir A C, Ying Y J, et al. Precision nanoscale domain engineering of lithium niobate via UV laser induced inhibition of poling [J]. Appl. Phys. Lett. , 2008,92(7):072905.
- [40] Steigerwald H, Lilienblum M, von Cube F, et al. Origin of UV-induced poling inhibition in lithium niobate crystals [J]. Phys. Rev. B, 2010,82(21):214105.
- [41] Sones C L, Valdivia C E, Scott J G, et al. Ultraviolet laser-induced sub-micron periodic domain formation in congruent undoped lithium niobate crystals [J]. Appl. Phys. B, 2005,80(3):341-344.
- [42] Muir A C, Sones C L, Mailis S, et al. Direct-writing of inverted domains in lithium niobate using a continuous wave ultra violet laser [J]. Opt. Express, 2008, 16(4):2336-2350.
- [43] Kosobokov M S, Shur V Y, Mingaliev E A, et al. Self-organized nanodomain structures arising in lithium tantalate and lithium niobate after pulse heating by infrared laser [J]. Ferroelectrics, 2015,476(1):134-145.
- [44] Mizuuchi K, Morikawa A, Sugita T, et al. Electric-field poling in Mg-doped LiNbO₃ [J]. J. Appl. Phys. , 2004,96(11):6585-6590.
- [45] Shur V Y, Ievlev A V, Nikolaeva E V, et al. Influence of adsorbed surface layer on domain growth in the field produced by conductive tip of scanning probe microscope in lithium niobate [J]. J. Appl. Phys. , 2011,110(5):052017.
- [46] Shur V Y, Kuznetsov D K, Mingaliev E A, et al. In situ investigation of formation of self-assembled nanodomain structure in lithium niobate after pulse laser irradiation [J]. Appl. Phys. Lett. , 2011, 99(8):082901.
- [47] Valdivia C E, Sones C L, Scott J G, et al. Nanoscale surface domain formation on the +z face of lithium niobate by pulsed ultraviolet laser illumination [J]. Appl. Phys. Lett. , 2005,86(2):022906.
- [48] Shur V Y, Rumyantsev E L, Nikolaeva E V, et al. Nanoscale backswitched domain patterning in lithium niobate [J]. Appl. Phys. Lett. , 2000,76(2):143-145.
- [49] Tomoya S, Kiminori M, Yasuo K, et al. Ultraviolet light generation in a periodically poled MgO : LiNbO₃ waveguide [J]. Jpn. J. Appl. Phys. , 2001,40(3B):1751-1753.
- [50] Mizuuchi K, Morikawa A, Sugita T, et al. Efficient second-harmonic generation of 340-nm light in a 1.4- μ m periodically poled bulk MgO : LiNbO₃ [J]. Jpn. J. Appl. Phys. , 2003,42(2A):90-91.
- [51] Shur V Y, Chezganov D S, Smirnov M M, et al. Domain switching by electron beam irradiation of Z⁺-polar surface in Mg-doped lithium niobate [J]. Appl. Phys. Lett. , 2014,105(5):052908.
- [52] Boes A, Sivan V, Ren G, et al. Precise, reproducible nano-domain engineering in lithium niobate crystals [J]. Appl. Phys. Lett. , 2015,107(2):022901.
- [53] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope [J]. Phys. Rev. Lett. , 1986, 56(9):930-933.
- [54] Agronin A, Rosenwaks Y, Rosenman G. Ferroelectric domain reversal in LiNbO₃ crystals using high-voltage atomic force microscopy [J]. Appl. Phys. Lett. , 2004,85(3):452-454.
- [55] Gainutdinov R V, Volk T R, Zhang H H. Domain formation and polarization reversal under atomic force microscopy-tip voltages in ion-sliced LiNbO₃ films on SiO₂/LiNbO₃ substrates [J]. Appl. Phys. Lett. , 2015,107(16):162903.
- [56] Volk T R, Gainutdinov R V, Zhang H H. Domain Patterning in Ion-Sliced LiNbO₃ Films by Atomic Force Microscopy [J]. Crystals, 2017,7(5):137.
- [57] Sones C L, Mailis S, Brocklesby W S, et al. Differential etch rates in z-cut LiNbO₃ for variable HF/HNO₃ concentrations [J]. J. Mater. Chem. , 2002,12(2):295-298.
- [58] Soergel E. Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals [J]. Appl. Phys. B, 2005, 81(6):729-751.

- [59] Shur V Y, Lobov A I, Shur A G, et al. Rearrangement of ferroelectric domain structure induced by chemical etching [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(2):022905.
- [60] Zhi Y, Liu D, Yan A, et al. Primary and secondary threshold intensities of ultraviolet-laser-induced domain nucleation in nearly stoichiometric LiTaO₃ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(8):082904.
- [61] 朱美玲. 铌酸锂晶体中光辅助畴反转的研究 [D]. 天津:南开大学, 2012.
- [62] Gopalan V, Jia Q X, Mitchell T E. In situ video observation of 180° domain kinetics in congruent LiNbO₃ crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(16):2482.
- [63] Gopalan V, Mitchell T E. In situ video observation of 180° domain switching in LiTaO₃ by electro-optic imaging microscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85(4):2304-2311.
- [64] Müller M, Soergel E, Buse K. Influence of ultraviolet illumination on the poling characteristics of lithium niobate crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(9):1824-1826.
- [65] Wengler M C, Fassbender B, Soergel E, et al. Impact of ultraviolet light on coercive field, poling dynamics and poling quality of various lithium niobate crystals from different sources [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 96(5):2816-2820.
- [66] Zheng S, Kong Y, Liu H, et al. Pyroelectric effect in green light-assisted domain reversal of Mg-doped LiNbO₃ [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(27):29131-29136.
- [67] 郑守君. 铌酸锂铁电畴微结构制备及其性能研究 [D]. 天津:南开大学, 2013.
- [68] Stone G, Dierolf V. Influence of ferroelectric domain walls on the Raman scattering process in lithium tantalate and niobate [J]. *Opt. Lett.*, 2012, 37(6):1032-1034.
- [69] Zelenovskiy P S, Shur V Y, Bourson P, et al. Raman study of neutral and charged domain walls in lithium niobate [J]. *Ferroelectrics*, 2010, 398(1):34-41.
- [70] Hammoum R, Fontana M D, Bourson P, et al. Characterization of PPLN-microstructures by means of Raman spectroscopy [J]. *Appl. Phys. A*, 2007, 91(1):65-67.
- [71] Zelenovskiy P S, Fontana M D, Shur V Y, et al. Raman visualization of micro- and nanoscale domain structures in lithium niobate [J]. *Appl. Phys. A*, 2010, 99(4):741-744.
- [72] Zelenovskiy P S, Shur V Y, Kuznetsov D K, et al. Visualization of nanodomains in lithium niobate single crystals by scanning laser confocal Raman microscopy [J]. *Phys. Solid State*, 2011, 53(1):109-113.
- [73] Shur V Y, Zelenovskiy P S, Nebogatikov M S, et al. Investigation of the nanodomain structure formation by piezoelectric force microscopy and Raman confocal microscopy in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(5):052013.
- [74] Saltiel S M, Sheng Y, Voloch-Bloch N, et al. Čerenkov-type second-harmonic generation in two-dimensional nonlinear photonic structures [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2009, 45(11):1465-1472.
- [75] Roppo V, Kalinowski K, Sheng Y, et al. Unified approach to Čerenkov second harmonic generation [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(22):25715-25726.
- [76] Kämpfe T, Reichenbach P, Schröder M, et al. Optical three-dimensional profiling of charged domain walls in ferroelectrics by Čerenkov second-harmonic generation [J]. *Phys. Rev. B*, 2014, 89(3):035314.
- [77] Esin A A, Akhmatkhanov A R, Shur V Y. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 114(9):092901.
- [78] Sheng Y, Best A, Butt H J, et al. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(16):16539-16545.
- [79] Alexe M, Gruverman A. Nanoscale characterisation of ferroelectric materials: scanning probe microscopy approach [M]. Berlin Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2004.
- [80] Gruverman A, Kalinin S V. Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics [J]. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41(1):107-116.
- [81] Kalinin S V, Bonnell D A. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65(12):125408.
- [82] Volk T R, Gainutdinov R V, Zhang H H. Domain-wall conduction in AFM-written domain patterns in ion-sliced LiNbO₃ films [J]. *Appl. Phys.*

- Lett. , 2017,110(13):132905.
- [83] Fejer M M, Magel G A, Jundt D H, et al. Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances [J]. IEEE J. Quantum Electron. , 1992,28(11):2631-2654.
- [84] Magel G, Fejer M, Byer R. Quasi-phase-matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled LiNbO₃ [J]. Appl. Phys. Lett. , 1990,56(2):108-110.
- [85] Myers L E, Eckardt R C, Fejer M M, et al. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃ [J]. J. Opt. Soc. Am. B, 1995,12(11):2102-2116.
- [86] Myers L E, Bosenberg W R. Periodically poled lithium niobate and quasi-phase-matched optical parametric oscillators [J]. IEEE J. Quantum Electron. , 1997,33(10):1663-1672.
- [87] Ellenbogen T, Voloch-Bloch N, Ganany-Padowicz A, et al. Nonlinear generation and manipulation of Airy beams [J]. Nat. Photon. , 2009,3(7):395-398.
- [88] Hübner H, Hamel D R, Fedrizzi A, et al. Direct generation of photon triplets using cascaded photon-pair sources [J]. Nature, 2010,466(7306):601-603.
- [89] Jin H, Liu F M, Xu P, et al. On-chip generation and manipulation of entangled photons based on reconfigurable lithium-niobate waveguide circuits [J]. Phys. Rev. Lett. , 2014,113(10):103601.
- [90] Geiss R, Saravi S, Sergeev A, et al. Fabrication of nanoscale lithium niobate waveguides for second-harmonic generation [J]. Opt. Lett. , 2015,40(12):2715-2718.
- [91] Alden D, Guo W, Kirste R, et al. Fabrication and structural properties of AlN submicron periodic lateral polar structures and waveguides for UV-C applications [J]. Appl. Phys. Lett. , 2016,108(26):261106.
- [92] Cai L, Wang Y, Hu H. Low-loss waveguides in a single-crystal lithium niobate thin film [J]. Opt. Lett. , 2015,40(13):3013-3016.
- [93] Wolf R, Breunig I, Zappe H, et al. Scattering-loss reduction of ridge waveguides by sidewall polishing [J]. Opt. Express, 2018,26(16):19815-19820.
- [94] Baghban M A, Mahato S K, Gallo K. Low-loss ridge waveguides in thin film lithium niobate-on-insulator (LNOI) fabricated by reactive ion etching [C]// Advanced Photonics 2016. Vancouver Canada: Optical Society of America, 2016.
- [95] Gui L, Hu H, Garcia-Granda M, et al. Local periodic poling of ridges and ridge waveguides on X- and Y-Cut LiNbO₃ and its application for second harmonic generation [J]. Opt. Express, 2009,17(5):3923-3928.
- [96] Volk T, Wöhlecke M. Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching [M]. Moscow: Springer Science & Business Media, 2008.
- [97] Schreck E, Dransfeld K. Enhanced electrical surface conductivity of LiNbO₃ induced by argon-ion bombardment [J]. Appl. Phys. A, 1987,44(3):265-268.
- [98] Jentjens L, Raeth N L, Peithmann K, et al. Electrical conductivity and asymmetric material changes upon irradiation of Mg-doped lithium niobate crystals with low-mass, high-energy ions [J]. J. Appl. Phys. , 2011,109(12):124104.
- [99] Li W, Cui J, Zheng D, et al. Fabrication and Characteristics of Heavily Fe-Doped LiNbO₃/Si Heterojunction [J]. Materials, 2019,12(17):2659.
- [100] Jiang J, Bai Z L, Chen Z H, et al. Temporary formation of highly conducting domain walls for non-destructive read-out of ferroelectric domain-wall resistance switching memories [J]. Nat. Mater. , 2018,17(1):49-56.
- [101] Lu H, Tan Y, McConville J P V, et al. Electrical tunability of domain wall conductivity in LiNbO₃ thin films [J]. Adv. Mater. , 2019,31(48):1902890.

(下转 27 页)

Fabrication and biomedical application of custom fluorescence microscope

ZHAI Jia-zhen^a, ZHANG Yuan-long^b, KONG Ling-jie^a

(a. Department of Precision Instrument; b. Department of Automation, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A simple fluorescence microscope was fabricated with commercial opto-electrical parts, the structure was more compact using cage structure, and back-facing detection was adopted to facilitate the imaging of small animals. The system performance was demonstrated by observing fluorescence protein labelled brain slices with different objective lens of various magnifications. At the same time, it was proved that it was necessary to make a compromise between the field of view and the spatial resolution in practical imaging.

Key words: fluorescence microscope; bioimaging; field of view; resolution

[责任编辑:任德香]

(上接 13 页)

Ferroelectric domain engineering of lithium niobate and its applications

WANG Xiao-jie, ZHANG Guo-quan

(School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Lithium niobate crystal is one of the most important artificial crystals at present, which is known as “silicon of photonics”. Lithium niobate crystal thin film is regarded as one of the most promising integrated optoelectronic matrix materials. In the past few decades, great progresses have been made in material growth, basic research and device applications of lithium niobate crystals. Periodically poled lithium niobate, waveguides, and conductive domain walls fabricated using domain engineering of lithium niobate have important applications in the fields of light frequency conversion, optical switching, optical modulation and nano-electronic devices. In this paper, the fabrication technologies, the characterization techniques and the application progresses of lithium niobate micro- and nano-domain engineering were briefly reviewed.

Key words: lithium niobate; ferroelectric domain engineering; nonlinear optics; conductive domain wall

[责任编辑:尹冬梅]