

掺镁铌酸锂晶体的缺陷结构及其 结晶化学分析*

刘建军 张万林 张光寅

(南开大学物理系, 天津 300071)

(1995 年 10 月 16 日收到; 1995 年 11 月 7 日收到修改稿)

根据铌酸锂晶体本征缺陷的 Li 空位模型, 提出了掺镁铌酸锂晶体的缺陷结构模型; 计算出了掺镁铌酸锂晶体中 Li_2O , Nb_2O_5 的含量、 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比以及晶体的密度随掺镁浓度的变化关系. 计算结果与文献中报道的实验结果相符合.

PACC: 6170

1 引 言

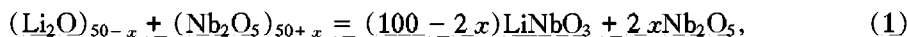
自从 1965 年 Ballman^[1] 报道利用 Czochralski 技术成功地生长出了铌酸锂 (LiNbO_3) 晶体以来, 铌酸锂晶体曾经被广泛地加以研究, 其中尤以缺陷结构的研究受到了特别的重视, 因为它直接关系到晶体的电学光学性质. 1980 年仲跻国等发现, 在铌酸锂的一致熔化组分的熔体中加入大于 4.6 mol% MgO , 生长出的晶体奇迹般地改进了它的抗光损伤能力, 激光损伤阈值提高了 100 多倍^[2]. Bryan 等复证了这一结果, 并发现了掺镁浓度的阈值效应^[3,4], 即在掺镁浓度为 4.5 mol% 的前后, 铌酸锂晶体的一些特性, 如 OH^- 吸收带, 色心光谱和 Fe 离子的顺磁共振谱等均发生突变. 铌酸锂晶体中镁离子的加入如此显著地改变它的特性, 遂引发了人们对其原因广泛的研究兴趣, 并以此为契机, 深入地、大量地开展了铌酸锂晶体中缺陷结构与杂质离子占位的研究. 至今这方面的实验研究已收到了明显的效果, 基本上搞清了铌酸锂晶体中的主要缺陷结构和一批杂质离子在晶体中的占位情况^[5,6]. 理论上的研究则相对地比较薄弱. 本文利用晶体缺陷的结晶化学分析方法, 提出了掺镁铌酸锂晶体中的缺陷结构模型, 计算出了掺镁铌酸锂晶体中 Li_2O , Nb_2O_5 的含量、 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比以及晶体的密度随掺镁浓度的变化关系. 计算结果与文献中报道的实验结果相符合.

2 铌酸锂晶体的本征缺陷

晶体中的缺陷是影响晶体性质的重要因素, 其中本征缺陷更是一个根本的因素.

* 中国博士后科学基金和国家自然科学基金资助的课题.

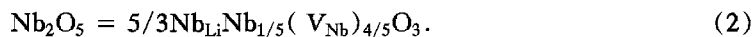
Larner 等^[7]早已确定, 铌酸锂是一种典型的非化学计量晶体, 其化学式可表示为



此处 $x=1.4$, 即晶体的一致熔化组分 $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 48.6/51.4$. 但最新的实验结果表明, $x=1.6$ 更为精确^[8].

在这种缺 Li 富 Nb 的晶体中, 除了存在 $(100 - 2x)\%$ 的正常铌酸锂晶格外, 富余的 $2x\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ 以什么样的缺陷结构形式存在, 一直是多年来争议的一个问题. 人们已提出了多种假设, 其中主要有如下两种模型:

(1) Nb 空位模型: 缺陷结构的化学式可表示为



富余的 $2x\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ 仍具有铌酸锂结构, 只是多余 Nb 的 $5/6$ 占据 Li 位形成反位缺陷 Nb_{Li} , 其余 $1/6$ 的 Nb 仍留在原位上, 并出现 $4/5$ 的 Nb 空位 V_{Nb} 与反位缺陷电荷补偿, 而 Li 位完全被占据. 这个模型是由 Peterson 和 Carnevale^[9] 根据核磁共振结果提出来的, 并由 Abrahams 和 Marsh^[10] 的单晶 X 射线衍射实验所支持.

(2) Li 空位模型: 缺陷结构的化学式可表示为

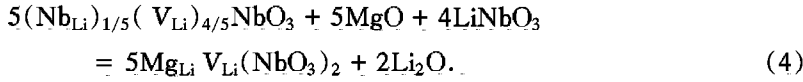


在这种缺陷模型中, 富余 Nb 的 $5/6$ 占据 Nb 位, 其余的 $1/6$ 占据 Li 位形成反位缺陷 Nb_{Li} , 同时在 Li 位上产生 4 倍于反位缺陷的 Li 空位 V_{Li} 与反位缺陷电荷补偿, 而 Nb 位均是填满的. 这个模型首先由 Lerner 提出^[7]. 后来, 由于 Abrahams 和 Marsh 的实验结果使人们普遍接受了 Nb 空位模型, Li 空位模型没有得到充分的重视. 但是近期的单晶^[11]、多晶 X 射线衍射^[12,13]、中子衍射^[11]、核磁共振^[14]、Raman 光谱^[15] 等实验都支持 Li 空位模型. Donnerberg^[16] 的模拟计算也发现在铌酸锂晶体中不适合于 Nb 空位的存在. 因此我们认为铌酸锂晶体中的本征缺陷应为 Li 空位模型. 在以下的讨论中以 Li 空位模型为出发点计算出的结果和实验结果非常符合.

3 掺镁铌酸锂晶体中缺陷结构的结晶化学分析

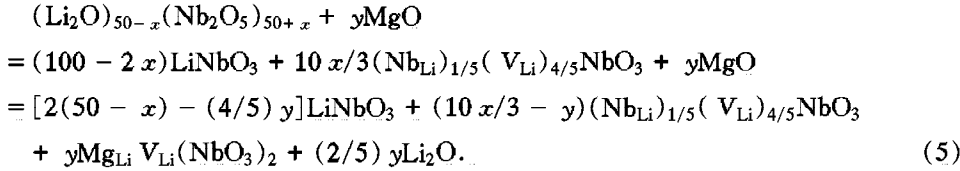
Mg 离子进入铌酸锂晶体中是以 Mg^{2+} 离子的形式存在的. Kling 等^[17] 的实验已证实了, 在较低掺镁浓度下, 在铌酸锂晶体中 Mg 占据 Li 位. 占据 Li 位的 Mg 逐渐把反位 Nb_{Li} 赶回 Nb 位, 这种观点已成共识^[18]. Grabmaier 等^[19] 研究了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 体系的相图. 他们发现, 如果熔体中的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比仍按纯铌酸锂晶体的一致熔化组分 (48.6/51.4) 配比, 在生长出的晶体中的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比则随着掺镁浓度的增大明显地减小. Tan 等^[20] 的实验也得到了同样的结果. Zhou 等^[21] 提出, 在生长掺镁铌酸锂晶体时, 必须按 Li-Nb-Mg 三元体系来看待, 要考虑 Li, Nb, Mg 三者的一致熔化组分. 因此当 Mg 进入晶体时, Mg 离子不仅替换 Nb_{Li} , 而且替换 Li 离子而使晶体中的 [Li] 组分减少.

基于上述实验事实, 我们提出如下替换模型: 当 Mg 离子进入晶体时, 在保持纯铌酸锂晶体中已有空位不变的情况下, Mg 离子同时替换正常晶格中的 Li 离子和反位缺陷 Nb_{Li} . 用结晶化学式表示为



(4)式表示 4 个 Mg 替换 4 个正常晶格中的 4 个 Li 离子并分别吸引一个 Li 空位与其电荷补偿,形成 4 个 $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Li}}(\text{NbO}_3)_2$. 第 5 个 Mg 离子替换反位缺陷 Nb_{Li} , 把它赶回 Nb 位, 形成一个 $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Li}}(\text{NbO}_3)_2$. 被替换出的 $2\text{Li}_2\text{O}$ 析出晶体.

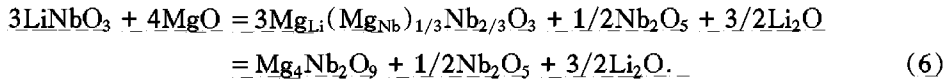
设在晶体中掺入 y mol MgO, 根据(1), (3)和(4)式, 有下列化学式成立:



(5)式表明, 随着掺镁浓度的增加, 晶体中本征缺陷晶格 $(\text{Nb}_{\text{Li}})_{1/5}(\text{V}_{\text{Li}})_{4/5}\text{NbO}_3$ 逐渐减少, 新的缺陷结构 $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Li}}(\text{NbO}_3)_2$ 则逐渐增加, 同时晶体中的 Li_2O 也在减少. 当掺镁量为 $y=10x/3$ 时, 本征缺陷消失, 这标志着掺镁浓度达到阈值.

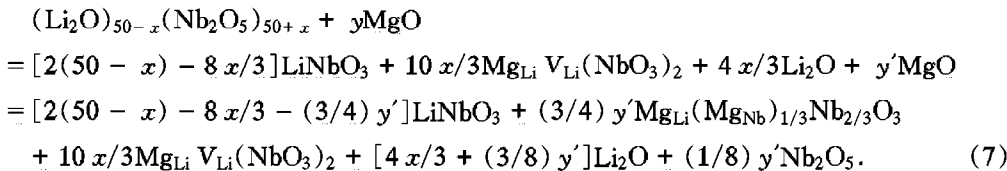
当掺镁量达到阈值时, 晶体中的本征缺陷全部转化为 $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Li}}(\text{NbO}_3)_2$, 晶体中的缺陷只有 $\text{Mg}_{\text{Li}}-\text{V}_{\text{Li}}$ 对. 由于 $\text{Mg}_{\text{Li}}-\text{V}_{\text{Li}}$ 对是自电荷补偿的, 因而这种缺陷结构比较稳定.

当掺镁量超过阈值时, 晶体中已无多余的反位缺陷可以驱赶, 也无多余的 V_{Li} 可以结合, 这时晶体中的 MgO 可以分为两部分, 一为阈值水平的 MgO 部分, 另一为超过阈值水平的部分. 前者与 Nb_2O_5 结合成稳定的缺陷结构 $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Li}}(\text{NbO}_3)_2$, 超过的部分与 Nb_2O_5 结合成新的缺陷结构. 新的缺陷也应具有类铌酸锂结构, 并呈电中性. 在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ 相图中^[19], 存在化合物 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, 它和铌酸锂具有相似的结构. 在这种化合物中, Mg 是以自电荷补偿的. 因此我们认为在阈值以上 Mg 离子分别替换正常晶格中的 Li 离子和 Nb 离子, 以自电荷补偿形式进入晶体. 用化学式可表示为



在这种缺陷结构中, Mg 离子分别占据 Nb 位和 Li 位, 由于电中性的要求, 一个处于 Nb 位的 Mg 需要三个处于 Li 位的 Mg 来平衡.

设在晶体中掺入 y mol MgO ($y > 10x/3$), 根据(5)和(6)式有如下化学式成立:



(7)式中 $y' = y - (10x/3)$. 从(7)式可以看出, 当掺镁量大于阈值浓度时, 低于阈值的部分仍然驱赶 Nb_{Li} 形成缺陷 $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Li}}(\text{NbO}_3)_2$, 超过阈值的部分分别占据 Li 位和 Nb 位, 产生新的缺陷结构 $\text{Mg}_{\text{Li}}(\text{Mg}_{\text{Nb}})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, 被替换出的 Li_2O 和 Nb_2O_5 析出晶体. 随着 y 的增加, 晶体中 Li_2O 和 Nb_2O_5 含量同时减少.

下面根据上面提出来的替换模型, 计算出了掺镁铌酸锂晶体中的 Li_2O , Nb_2O_5 , MgO 的含量和 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比, 以及铌酸锂晶体的密度随掺镁浓度 y 的变化关系, 并与文献报道

的实验结果相比较,以验证所提出的替换模型的合理性.

4 掺镁铌酸锂晶体中 Li_2O , Nb_2O_5 和 MgO 的含量以及 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比

当 $y < 10x/3$, 即掺镁浓度小于阈值时, 由(5)式得到晶体中的 Li_2O , Nb_2O_5 和 MgO 的百分比含量以及 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比随 y 值的变化关系为

$$[\text{Li}_2\text{O}] = \frac{50 - x - 2y/5}{100 + 3y/5}, \quad (8)$$

$$[\text{Nb}_2\text{O}_5] = \frac{50 + x}{100 + 3y/5}, \quad (9)$$

$$[\text{Li}]/[\text{Nb}] = \frac{50 - x - 2y/5}{50 + x}, \quad (10)$$

$$[\text{MgO}] = \frac{y}{100 + 3y/5}. \quad (11)$$

当 $y > 10x/3$, 即掺镁浓度大于阈值时, 令 $y = 10x/3 + y'$, 由(7)式得到晶体中的 Li_2O , Nb_2O_5 和 MgO 的百分比含量以及 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比随 y 值的变化关系为

$$[\text{Li}_2\text{O}] = \frac{50 - 7x/3 - 3y'/8}{100 + 2x + y'/2}, \quad (12)$$

$$[\text{Nb}_2\text{O}_5] = \frac{50 + x - y'/8}{100 + 2x + y'/2}, \quad (13)$$

$$[\text{Li}]/[\text{Nb}] = \frac{50 - 7x/3 - 3y'/8}{50 + x - y'/8}, \quad (14)$$

$$[\text{MgO}] = \frac{10x/3 + y'}{100 + 2x + y'/2}. \quad (15)$$

图 1 示出根据(8), (9)和(12), (13)式计算出的 Li_2O , Nb_2O_5 的百分比含量随晶体中

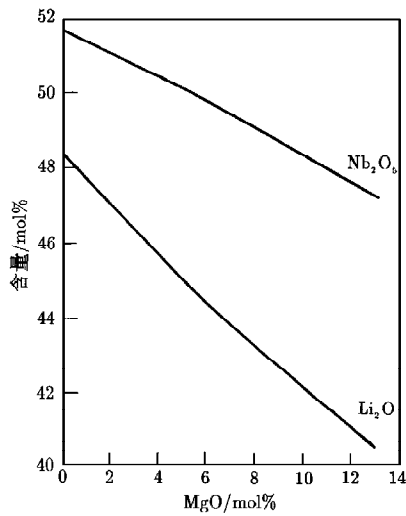


图 1 掺镁铌酸锂晶体中 Li_2O , Nb_2O_5 的含量随 MgO 浓度的变化关系

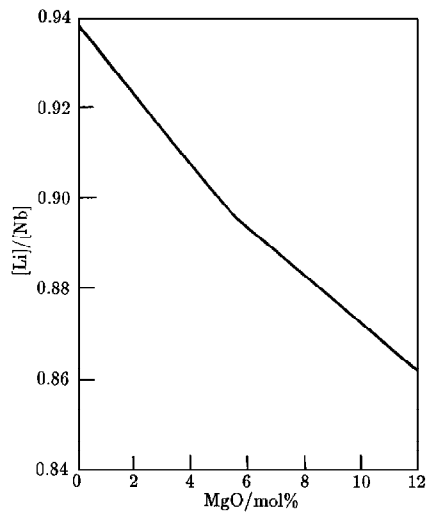


图 2 掺镁铌酸锂晶体中 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比随 MgO 浓度的变化关系

MgO 含量的变化关系. 图 2 示出利用(10)和(14)式计算得到的 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比随晶体中 MgO 含量的变化关系, 它与文献[20]中的实验结果符合. 从图 1 和图 2 可看出, 这些变化都有一个转折点, 发生在 $y = 10x/3 = 5.33$ ($x = 1.6$) 处, 即掺镁量的阈值浓度为 $(10x/3)/(100+2x) = 5.17 \text{ mol\%}$, 它相当于熔体中 MgO 的含量为 4.3 mol\% , 因为 MgO 的有效分凝系数为 $1.2^{[19]}$, 与文献[4]相符合.

5 掺镁铌酸锂晶体密度的计算

根据上述缺陷结构模型, 可计算出铌酸锂晶体的密度随掺镁浓度 y 值的变化关系.

设完整铌酸锂晶格的质量为 m_0 , 本征缺陷晶格 $(\text{Nb}_{\text{Li}})_{1/5}(\text{V}_{\text{Li}})_{4/5}\text{NbO}_3$ 的质量为 m_1 , 缺陷晶格 $(\text{Mg}_{\text{Li}})_{1/2}(\text{V}_{\text{Li}})_{1/2}\text{NbO}_3$ 的质量为 m_2 , 缺陷晶格 $\text{Mg}_{\text{Li}}(\text{Mg}_{\text{Nb}})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 的质量为 m_3 , 并设每种晶格具有相等的平均体积 v , 一致熔化组分的铌酸锂晶体的密度为 $d = 148.451/v$ ($x = 1.6$), 把实验测得的一致熔化组分铌酸锂晶体的密度 $d = 4.6327^{[10]}$ 代入上式, 得 $v = 32.044$. 掺镁铌酸锂晶体的密度可根据下列方法计算出来:

当 $y < 10/x$, 即掺镁浓度小于阈值时, 由(6)式得

$$d = \frac{[2(50-x) - (4/5)y]m_0 + (10x/3 - y)m_1 + 2ym_2}{(100 + 4x/3 + y/5)v} \quad (16)$$

当 $y > 10/x$, 即掺镁浓度大于阈值时, 令 $y = (10x/3) + y'$, 由(8)式得

$$d = \frac{[2(50-x) - 8x/3 - (3/4)y']m_0 + (20x/3)m_2 + (3/4)y'm_3}{(100 + 2x)v} \quad (17)$$

图 3 示出根据(16)和(17)式计算出的铌酸锂晶体的密度随 MgO 浓度的变化关系. 计算值和实验测量的结果^[19]相符合.

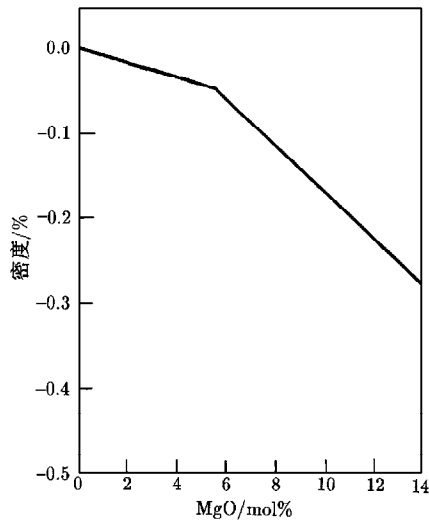


图 3 掺镁铌酸锂晶体的密度随 MgO 浓度的变化关系

6 结 论

根据铌酸锂晶体本征缺陷的 Li 空位模型和掺镁铌酸锂晶体的一些实验结果,提出了掺镁铌酸锂晶体的缺陷结构模型.根据提出的离子替换模型,计算出的掺镁铌酸锂晶体中的 Li_2O , Nb_2O_5 的含量、 $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ 比以及晶体的密度随掺镁浓度的变化关系与文献中报道的实验结果相符合,说明建议的掺镁铌酸锂晶体的缺陷结构模型是合理的.

- [1] A. A. Ballman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(1965), 112.
- [2] Ji-guo Zhong *et al.*, 11th International Quantum Electronics Conference, IEEE Cat. No. 80, CH 61-0, June (1980), p. 631.
- [3] D. A. Bryan, R. Gerson, H. E. Tomaschke, *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 847.
- [4] K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson, H. E. Tomaschke, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 1036.
- [5] L. Kovacs, L. Rebouta, J. C. Soares, M. F. da Silva, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, P. Siffert, J. A. Sanz-Garcia, G. Corradi, Zs. Szaller, K. Polgar, *J. Phys. Condens.*, **5**(1993), 781.
- [6] C. Perieto, C. Zaldo, *Solid State Commun.*, **83**(1992), 819.
- [7] P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas, *J. Crystal Growth*, **3/4**(1968), 231.
- [8] P. F. Bordui, R. G. Norwood, C. D. Bird, G. D. Calvert, *J. Crystal Growth*, **113**(1991), 61.
- [9] G. E. Peterson, A. Carnevale, *J. Phys. Chem.*, **56**(1972), 4848.
- [10] S. C. Abrahams, P. Marsh, *Acta Crystallogr.*, **B42**(1986), 61.
- [11] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura, *J. Solid State Chem.*, **101**(1992), 340.
- [12] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, R. H. Jarman, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 3080.
- [13] N. Zotov, H. boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**(1994), 145.
- [14] J. Blumel, *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**(1994), 589.
- [15] S. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 4373.
- [16] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Schirmer, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 11909.
- [17] A. Kling, D. Kollwe, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B64**(1992), 232.
- [18] O. F. Schirmer *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**(1991), 185.
- [19] B. C. Grabmaier, F. Otto, *J. Crystal Growth*, **79**(1986), 682.
- [20] H. R. Tan, Y. X. Ma, Q. B. Zhu, W. X. Hua, Y. A. Wu, Y. X. Zhang, *J. Crystal Growth*, **142**(1994), 111.
- [21] Y. F. Zhou, J. C. Wang, P. L. Wang, L. Tang, Q. B. Zhu, Y. A. Wu, H. R. Tan, *J. Crystal Growth*, **114**(1991), 87.

ANALYSIS OF DEFECT STRUCTURE IN Mg-DOPED LiNbO_3 CRYSTAL

LIU JIAN-JUN ZHANG WAN-LIN ZHANG GUANG-YIN

(*Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071*)

(Received 16 October 1995; revised manuscript received 7 November 1995)

ABSTRACT

According to the Li vacancy model of intrinsic defect in LiNbO_3 the defect structures formed in $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ with varying Mg contents are proposed. The Li_2O , Nb_2O_5 contents $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ratio, in crystals and the densities of the crystals are calculated by using the defect models. The calculated values are in good agreement with the experimental results.

PACC: 6170