

化学计量比 LiNbO_3 晶体的激光显微拉曼光谱研究*

孙敦陆^{1)†} 仇怀利¹⁾ 杭寅²⁾ 张连瀚¹⁾ 祝世宁³⁾ 王爱华¹⁾ 殷绍唐¹⁾

¹⁾中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

²⁾中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201821)

³⁾南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2003 年 6 月 4 日收到 2003 年 12 月 13 日收到修改稿)

对用助熔剂提拉法生长的近化学计量比 LiNbO_3 晶体进行了激光显微拉曼光谱测试分析, 与同成分 LiNbO_3 晶体相比较, $A_1(\text{TO})$ 与 $E(\text{TO})$ 模的谱线数目、频率基本不变, 验证了 LiNbO_3 晶体属置换式固溶体的结论. 738cm^{-1} 处拉曼振动峰 ($A_1(\text{LO})$ 模) 的相对强度随晶体中 Li_2O 含量的增加发生了明显的变化, 在两种掺杂晶体中, 此振动峰已经消失. 根据 Li 空位模型, 从占位和结构上进行了分析讨论. 在 152 和 872cm^{-1} 处拉曼振动峰半高宽随晶体中 Li/Nb 的增大而变窄, 对二者关系进行了线性拟合, 利用拟合公式可根据拉曼振动峰半高宽计算晶体中的 Li/Nb 值.

关键词: 化学计量比, 拉曼光谱, 线性拟合, 半高宽

PACC: 6170R, 7830, 8110F

1. 引 言

LiNbO_3 晶体具有压电、铁电、电光和非线性光学特性, 是一种优良的多功能材料, 主要用于制作各种不同功能器件, 已在光电子等领域获得了广泛应用. 目前商业上使用的主要是同成分 LiNbO_3 晶体 (CLN 晶体), 然而近十几年来, 科学研究发现化学计量比 LiNbO_3 晶体由于晶格完整, 以及许多改进的物理参数, 有利于提高现有器件的性能, 并很有可能开拓新的应用领域. 因此, 化学计量比 LiNbO_3 晶体是目前功能晶体材料研究的一个热点.

LiNbO_3 在室温下是铁电晶体, 属钙钛矿型三方晶系, 点群为 $3m(C_{3v})$, 空间群为 $R3c(C_{3v}^6)$. 由畸变的 $[\text{LiO}_6]$ 和 $[\text{NbO}_6]$ 八面体构成, 二者在 C_3 轴方向以面连接, 其结构示意图如图 1 所示. 阳离子在 C_3 轴方向按 Nb, Li, 空位, Nb, Li, 空位, ... 排列, Li, Nb 不在畸变八面体位置的中心, 而是沿 C_3 轴向上向下发生了位移, 形成电偶矩, 呈现自发极化. 如图 1 所示, 在 $[\text{NbO}_6]$ 八面体中, 有三个 Nb—O 短键 ($\text{Nb}_A\text{O}_{(1)}$, $\text{Nb}_A\text{O}_{(2)}$, $\text{Nb}_A\text{O}_{(3)}$), 键长为 0.189nm , 三个

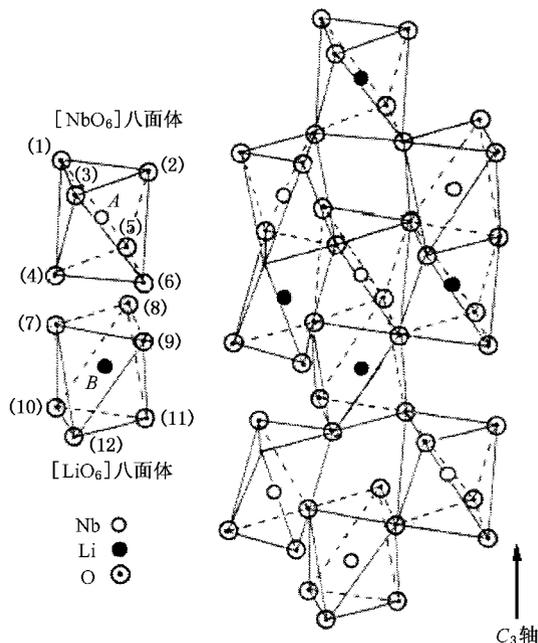


图 1 LiNbO_3 晶体结构示意图

长键 ($\text{Nb}_A\text{O}_{(4)}$, $\text{Nb}_A\text{O}_{(5)}$, $\text{Nb}_A\text{O}_{(6)}$), 键长为 0.211nm , 在 $[\text{LiO}_6]$ 八面体中, 有三个 Li—O 短键 ($\text{Li}_B\text{O}_{(7)}$, $\text{Li}_B\text{O}_{(8)}$, $\text{Li}_B\text{O}_{(9)}$), 键长为 0.207nm , 有三个 Li—O 长

* 国家自然科学基金(批准号 59832080)资助的课题.

† E-mail: dlsun@aiofm.ac.cn

键(Li_BO_{10} , Li_BO_{11} , Li_BO_{12}), 键长为 $0.224\text{nm}^{[1]}$, 且八面体中 $\text{Li}-\text{O}$ 和 $\text{Nb}-\text{O}$ 键都部分呈现共价性. 根据群论分析计算得知, 它在 Γ 点光学振动模的分类为 $4A_1 + 5A_2 + 9E$, 其中 A_1 模和 E 模是拉曼-红外活性的, A_2 模是非拉曼和非红外活性. A_1 和 A_2 模非简并, E 模为二度简并^[2]. 通过选择不同配置, 可将 A_1 模和 E 模区分开.

CLN 晶体的拉曼光谱已进行了广泛的研究^[3,4]. 本文将对用助熔剂提拉法生长的化学计量比 LiNbO_3 晶体的拉曼光谱进行分析讨论, 阐明其中 Li/Nb 的变化及掺入杂质 Mg , Zn 后对晶体拉曼振动峰的数目、频率、半高宽和相对强度等的影响. 通过拉曼光谱的变化进一步讨论 LiNbO_3 晶体结构的变化.

2. 实 验

用助熔剂提拉法成功生长的 4 种近化学计量比 LiNbO_3 晶体, 其中在掺入浓度为 11 和 19mol% 助熔剂 K_2CO_3 熔体中生长出的晶体分别简称为 SLN11, SLN19. 在 K_2CO_3 浓度为 11mol% 熔体中掺入 2mol% MgO 2mol% ZnO 生长出的晶体分别简称为 $\text{MgO}:\text{SLN}$, $\text{ZnO}:\text{SLN}$ 以及 CLN 晶体. 将上述 5 种晶体分别将 X - Y 基准面定出后, 全部垂直于 Z 轴切割并双面抛光, 直径为 20mm, 厚度为 1mm.

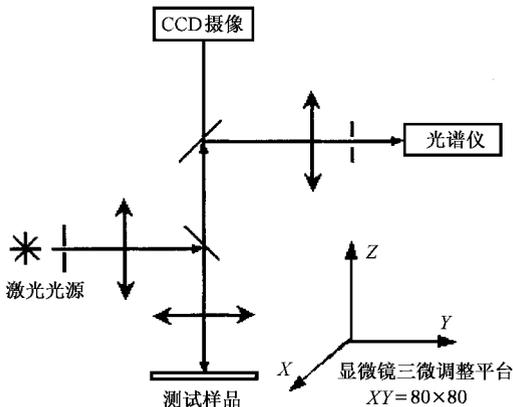


图 2 激光显微拉曼光谱测试实验装置图

本实验使用的是 Jobin Y von U1000 型激光显微拉曼光谱仪, 其配备有 Olympus BH2 微区分析显微镜. 显微探针的焦点激光束为 $\phi 8\mu\text{m}$, 深度为 $10\mu\text{m}$, 显微镜的物镜为 $\times 32$, 目镜为 $\times 100$, 激发光源为 Ar^+ (514.5nm) 激光器, 光路采用背散射. 如图 2 所示, 在此装置中, 使空间分辨显微拉曼光谱仪与激光

光源的聚焦透镜共焦, 从而保证了较高的采集效率和分辨率. 因 LiNbO_3 晶体具有各向异性, 方向对拉曼振动峰的相对强度和半高宽有较大影响, 所以本实验采用偏振测量. 测量中入射光全部垂直于晶体的 (0001) 面, 所有测量都在室温下进行, 偏振配置为 $Z(YX)\bar{Z}$. 谱线如图 3 和图 4 所示.

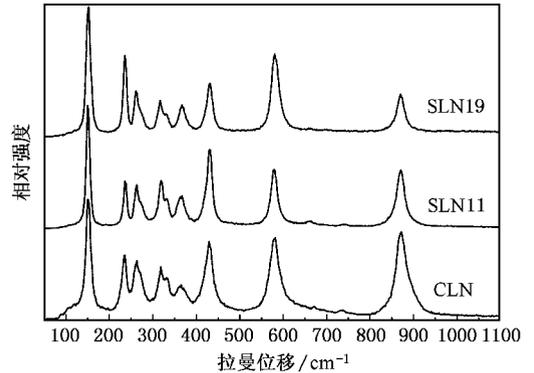


图 3 室温下 CLN, SLN11 和 SLN19 三种晶体在偏振配置为 $Z(YX)\bar{Z}$ 时激光显微拉曼光谱图

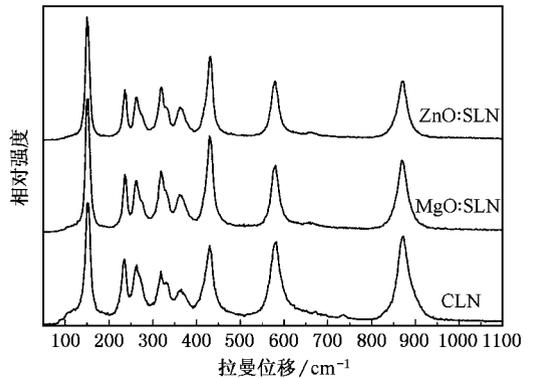


图 4 室温下 CLN, $\text{MgO}:\text{SLN}$ 和 $\text{ZnO}:\text{SLN}$ 三种晶体在偏振配置为 $Z(YX)\bar{Z}$ 时激光显微拉曼光谱图

3. 结果与讨论

3.1. $A_1(\text{TO})$ 与 $E(\text{TO})$ 拉曼振动模数目、频率变化

比较 5 种晶体的拉曼光谱. 两种纯化学计量比 LiNbO_3 晶体中, 显然其中 Li 含量的提高不会引起其拉曼振动峰数目、频率的变化, 如图 3 所示. 在掺杂化学计量比 LiNbO_3 晶体中, 虽然分别掺入了 Mg , Zn 两种杂质, 但是与 CLN 晶体相比, 其 $A_1(\text{TO})$ 与 $E(\text{TO})$ 模的谱线数目、频率基本不变, 如图 4 所示. 有

文献报道^[3,5],在掺 Mg LiNbO₃ 晶体中,由于 Li⁺ 与 Mg²⁺ 的离子半径接近相等,分别为 0.076 和 0.072nm,所以 Mg²⁺ 替代 Li⁺ 后,电子云交迭情况及离子间的相互作用几乎不变,不会引起拉曼光谱的重大变化,并得出了 LiNbO₃ 晶体中较强的 A₁(TO) 与 E(TO) 振动光谱主要由铌氧八面体(NbO₆) 特征基团所贡献以及 LiNbO₃ 晶体属置换式固溶体的结论.在离子半径方面,Zn²⁺ (0.074nm) 与 Mg²⁺ (0.072nm) 也较为接近,因此 Zn²⁺ 和 Mg²⁺ 一样,当进入 Li 格位后,电子云的交迭情况及离子间的相互作用几乎不变,晶体的对称性不变,所以其 A₁(TO) 与 E(TO) 模的谱线数目、频率基本不会变化.因此对于 Mg Zn 而言,进一步验证了 LiNbO₃ 晶体属于置换式固溶体的结论.

3.2. 738cm⁻¹处拉曼振动峰的变化

在 CLN 晶体拉曼光谱中,738cm⁻¹ 处出现了一个较弱的振动峰,其放大图如图 5 所示.在 SLN11 和 SLN19 晶体中,738cm⁻¹ 拉曼振动峰的相对强度越来越小,SLN19 晶体的 738cm⁻¹ 拉曼振动峰几乎观察不到,而且在两种掺杂化学计量比晶体中,738cm⁻¹ 处拉曼振动峰已经消失,如图 4 所示.Kong 等人认为此振动峰属于 A₁(LO) 振动模式,其来自于非化学计量比 LiNbO₃ 晶体中的一种类钛铁矿的缺陷,这种缺陷与晶体中的 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷有直接关系^[6].

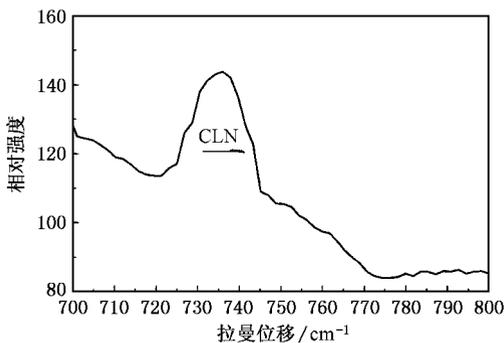


图 5 CLN 晶体在 738cm⁻¹ 位置处放大的拉曼光谱图

CLN, SLN11 和 SLN19 三种晶体中 Li₂O 含量经紫外吸收边,OH⁻ 红外振动谱已经表征出分别为 48.6, 49.6 和 49.9mol%^[7]. 根据 Li 空位模型^[8,9] (Li_{1-x}Nb_{x/5}□_{4x/5})NbO₃, □ 代表空位),在 LiNbO₃ 晶体中多余的 Nb 将占据 Li 位而形成 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷,并且一个 [Nb_{Li}]⁺ 周围有 4 个 Li 空位以补偿电

荷平衡.因此 CLN, SLN11 和 SLN19 三种晶体可用 Li 空位模型分别表示为 (Li_{0.955}Nb_{0.009}□_{0.036})NbO₃, (Li_{0.987}Nb_{0.003}□_{0.010})NbO₃ 和 (Li_{0.9967}Nb_{0.0006}□_{0.0027})NbO₃, 亦即随晶体中 Li₂O 含量的增加,其 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷分别减至 0.9, 0.3 和 0.06mol%. 738cm⁻¹ 拉曼振动峰主要由 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷离子所处畸变的氧八面体对称伸缩振动所贡献,因此在 SLN11 晶体中,738cm⁻¹ 拉曼振动峰的相对强度已很弱,在 SLN19 晶体中,只有 0.06mol% 的 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷,仅是 CLN 晶体的 1/15,因此 738cm⁻¹ 拉曼振动峰几乎观察不到.

两种掺杂晶体生长时原料中的 Li/Nb 值、助熔剂的浓度都与生长 SLN11 晶体的相同,则晶体生长时其中 Li₂O 含量应接近于 SLN11(49.6mol%). 在两种掺杂的化学计量比 LiNbO₃ 晶体中,又由 Li 空位模型,掺杂离子 Mg 或 Zn 首先进入 Li 位,分别将 Li 位 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷中的 Nb 赶回到正常的 Nb 位,形成了在 Li 位的 Mg²⁺ 或 Zn²⁺, 同时一个 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 周围有一个 Li 空位以保持电荷平衡.当掺 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 浓度高于一定阈值时,也就是此时 Mg²⁺ 或 Zn²⁺ 占据完所有的 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷后,将开始同时进入 Li 和 Nb 位.由此推算得到 Mg²⁺ 和 Zn²⁺ 完全取代晶体中 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷的分子式分别为 (Li_{0.98}Mg_{0.01}□_{0.01})NbO₃ 和 (Li_{0.98}Zn_{0.01}□_{0.01})NbO₃, 即 Mg²⁺ 和 Zn²⁺ 完全取代晶体中 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷的浓度应都是 1mol%. 又由电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测量晶体成分的结果,MgO:SLN 晶体中 Mg 的含量为 1.8mol%, ZnO:SLN 晶体中 Zn 的含量为 1.2mol%. 另外,根据光折变损伤阈值的测试结果^[10],已经知道两种晶体的掺杂都已达到或超过了阈值浓度,亦即在两种掺杂晶体中 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷中的 Nb 已经分别被 Mg²⁺ 和 Zn²⁺ 赶回正常的 Nb 位, Li 位已不存在 [Nb_{Li}]⁺ 反位缺陷,所以在 738cm⁻¹ 处拉曼振动峰消失.

3.3. 拉曼振动峰半高宽与晶体中 Li/Nb 的关系

5 种晶体的 152 和 872cm⁻¹ 拉曼振动峰的半高宽如表 1 所示.此两处拉曼振动峰的位置没有发生变化,随晶体中 Li/Nb 的提高,其半高宽变窄.拉曼谱线的展宽主要分为均匀展宽和非均匀展宽两部分^[11]. 均匀展宽依赖于温度,是由于晶体内部离子间相互作用势的非简谐性造成的;非均匀展宽主要

是晶格位置的平移和晶格对称性的破坏造成的. 根据 Malovichko^[12]对 LiNbO_3 晶体的拉曼谱线研究, 当晶体中 Li/Nb 比例升高时, LiNbO_3 晶体的各振动模的振动频率将基本保持不变, 但由于晶格畸变的减小, 对称性的提高, 其线宽会明显变窄. 经过大量实验, 给出在室温下两种振动模的半高宽 Γ 与 Li_2O 含量的关系式为

$$[\text{Li}_2\text{O}] = 53.03 - 0.4739\Gamma$$

$$(\Gamma \text{ 的单位为 } \text{cm}^{-1} \text{ (} 152\text{cm}^{-1}, E \text{ 模)}), \quad (1)$$

$$[\text{Li}_2\text{O}] = 53.29 - 0.1837\Gamma$$

$$(\Gamma \text{ 的单位为 } \text{cm}^{-1} \text{ (} 872\text{cm}^{-1}, A_1 \text{ 模)}), \quad (2)$$

可计算出晶体中 Li_2O 含量.

表 1 晶体中的 Li/Nb 和拉曼振动峰的半高宽

晶体名称	CLN	SLN11	SLN19	Mg:SLN	ZnO:SLN
Li/Nb	0.946	0.985	0.996	0.962	0.968
半高宽 152 cm^{-1} (E 模)	17	12.5	10	14	13
872 cm^{-1} (A ₁ 模)	35	25	22	30	28

根据其半高宽也进行了定量地比较, 并拟合出在背散射偏振配置下 Li/Nb 的计算公式. MgO:SLN, ZnO:SLN, SLN11 和 SLN19 晶体的 152 cm^{-1} 拉曼振动峰的半高宽分别比 CLN 晶体的减小了 3, 4, 4.5 和 7, 872 cm^{-1} 拉曼振峰的半高宽分别比 CLN 晶体的减小了 5, 7, 10 和 13. 晶体中 Li/Nb 与拉曼振动峰半高宽的关系曲线如图 6 所示, 二者基本上呈线性关系, 对其线性拟合, 得到了 Li/Nb 与 152 和 872 cm^{-1} 拉曼振动峰半高宽的关系式(3)和(4)式. 反过来, 利用此关系式, 可根据拉曼振动峰半高宽计算晶体中的 Li/Nb. 需要指出的是, 由于 MgO:SLN 和 ZnO:SLN 两种晶体中掺杂离子进入晶格后引起占位的变化比纯 LiNbO_3 晶体复杂, 另外, 掺杂晶体中的 Li/Nb 值是用 ICP 方法测定的, 此种方法比测纯 LiNbO_3 晶体所用光学方法的误差大, 所以在拟合曲线上, 其点偏离直线较远, 用来定量计算时误差较大, 但此关系式对纯 LiNbO_3 晶体而言, 应具有较高的精度.

$$[\text{Li/Nb}] = 1.069 - 0.00718\Gamma$$

$$(\Gamma \text{ 的单位为 } \text{cm}^{-1} \text{ (} 152\text{cm}^{-1}, E \text{ 模)}), \quad (3)$$

$$[\text{Li/Nb}] = 1.08 - 0.00382\Gamma$$

$$(\Gamma \text{ 的单位为 } \text{cm}^{-1} \text{ (} 872\text{cm}^{-1}, A_1 \text{ 模)}). \quad (4)$$

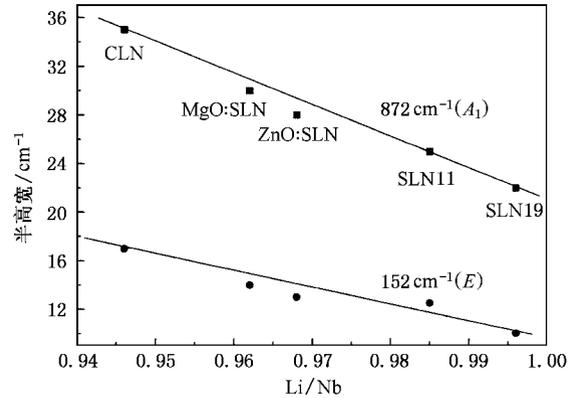


图 6 晶体中 Li/Nb 与 152 和 872 cm^{-1} 的拉曼振动峰半高宽之间的关系曲线

4. 结 论

对近化学计量比 LiNbO_3 晶体的拉曼光谱进行了研究, 结果表明:

1. 晶体中 Li_2O 的增加以及掺入杂质 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 后对 $A_1(\text{TO})$ 与 $E(\text{TO})$ 模的谱线数目、频率没有影响, 验证了 LiNbO_3 晶体属置换式固溶体的结论.

2. 在纯 LiNbO_3 晶体中, 随 Li_2O 含量的增加, 738 cm^{-1} 处拉曼振动峰的相对强度明显减弱, 当 Mg, Zn 掺杂浓度大于 1mol% 时, 738 cm^{-1} 处拉曼振动峰消失. 因此在 738 cm^{-1} 的拉曼振动峰主要由 LiNbO_3 晶体中的 $[\text{Nb}_{\text{Li}}]^{+}$ 反位缺陷所处畸变的氧八面体对称伸缩振动所贡献.

3. 152 和 872 cm^{-1} 处拉曼振动峰的半高宽随晶体中 Li/Nb 的增加呈线性减小. 利用拟合公式可根据拉曼振动峰半高宽定量计算晶体中 Li/Nb.

[1] Repelin Y, Husson E, Bennani F and Proust C 1999 *J. Phys. Chem. Sol.* **60** 819

[2] Liu S M et al 1983 *Acta Phys. Sin.* **32** 103 [in Chinese] 刘思敏等 1983 *物理学报* **32** 103]

[3] Schaufele R F and Weber M J 1996 *Phys. Rev.* **152** 705

[4] Claus R, Borstel G, Wiesendanger E and Steffan L 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4878

[5] Wang J, Yang K and Jin C 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1103 [in Chinese] 汪进, 杨昆, 金婵 1999 *物理学报* **48** 1103]

[6] Kong Y F et al 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4410

- [7] Sun D L *et al* 2002 *J. Synthet. Cryst.* **31** 314 [in Chinese] 孙敦陆等 2002 人工晶体学报 **31** 314]
- [8] Furukawa Y *et al* 1998 *Opt. Lett.* **23** 1892
- [9] Liu J J , Zhang W L and Zhang G Y 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1852 (in Chinese) [刘建军、张万林、张光寅 1996 物理学报 **45** 1852]
- [10] Sun D L *et al* 2003 *J. Optoelectron. Laser* **14** 395 [in Chinese] 孙敦陆等 2003 光电子·激光 **14** 395]
- [11] Li M H *et al* 2003 *The Guide of Photorefractive Crystals Material Science* (Beijing : Science Press) p138 (in Chinese) [李铭华等 2003 光折变晶体材料科学导论(北京:科学出版社)第 138 页]
- [12] Malovichko G I *et al* 1993 *Appl. Phys. A* **56** 103

Study on laser-micro-Raman spectra in near-stoichiometric LiNbO₃ crystals^{*}

Sun Dun-Lu^{1)†} Qiu Huai-Li¹⁾ Hang Yin²⁾ Zhang Lian-Han¹⁾ Zhu Shi-Ning³⁾ Wang Ai-Hua¹⁾ Yin Shao-Tang¹⁾

¹⁾*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

²⁾*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201821, China*

³⁾*State Key Laboratory of Solid Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

(Received 4 June 2003 ; revised manuscript received 13 December 2003)

Abstract

The laser-micro-Raman spectra of near-stoichiometric LiNbO₃ crystals were measured and analyzed. The crystals were grown by flux pulling method. Compared with the congruent LiNbO₃ crystal, the number and frequency of Raman spectral lines of A₁ (TO) and E (TO) modes have no change. It was validated that the LiNbO₃ crystal is substitutional solid solution. The relative intensity of 738cm⁻¹ Raman peak (A₁(LO)) exhibited obvious change when the Li₂O contents increase in pure LiNbO₃ crystal, the 738cm⁻¹ Raman peak disappeared in the Mg-doped and Zn-doped LiNbO₃ crystals. These Raman peaks were discussed and explained from the occupied site and structure according to the Li vacancy model. The full width at half maximum (FWHM) of the 152 and 872cm⁻¹ Raman peaks narrows with increasing the Li/Nb in the crystals. Their relationships were fitted linearly, using the fitting equation, and the Li/Nb ratio can be calculated according to the FWHM of Raman peaks.

Keywords : stoichiometric , Raman spectrum , linear fitting , full width at half maximum (FWHM)

PACC : 6170R , 7830 , 8110F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59832080).

[†] E-mail : dlsun@aiofm.ac.cn