

## 研究简报

# LiNbO<sub>3</sub> 晶体中缺陷的 X 射线形貌研究\*

周 衡 南    蒋 树 声  
(南京大学物理系)

### 提      要

用 X 射线透射扫描形貌方法观察了直拉法生长 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中各种类型点阵缺陷, 诸如铁电畴壁、生长层、位错、亚晶界和胞状组织等; 用不同衍射矢量对 [001] 和 [210] 方向生长的晶体的形貌消象规律, 结合 X 射线铁电异常散射效应和光学显微观察, 讨论了晶体中 180° 铁电畴和生长层的衬度及其分布, 并研究了 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中 180° 畴壁形成及其相互关系。

## 一、引      言

LiNbO<sub>3</sub> 晶体是一种重要的非线性光学晶体。由于它的非线性系数较大, 因而被广泛应用于激光、微声及其它领域。随着其应用日趋广泛, 对如何生长高质量晶体就显得极为重要。而晶体中各种缺陷及其分布情况实质上记录了晶体在生长过程中的历史, 因此研究晶体中各种缺陷是寻找如何改善晶体生长条件、提高晶体质量的一个重要组成部分。

Sugii<sup>[1-3]</sup>等人用 X 射线形貌技术观察了 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中某些缺陷形态, 并就化学配比和共熔组分生长作了对比, 讨论了不同轴向生长晶体的光学质量。Wallace<sup>[4]</sup>用铁电 X 射线异常散射效应研究了 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中铁电畴的形貌衬度。最近 Okada<sup>[5]</sup>等人又测定了直拉法生长晶体中位错的 Burgers 矢量有两种, 即是

$$b = \frac{1}{6} [2\bar{2}01] \text{ 和 } b = \frac{1}{3} [\bar{1}101].$$

对铁电晶体中 180° 畴壁的 X 射线形貌衬度问题, 国外做了不少工作<sup>[6-10]</sup>, 人们对 X 射线形貌相上畴壁衬度的解释各抒己见, 有认为衬度来源于畴壁的应力场; 也有认为主要来自畴壁与畴区晶体的结构因子有所不同; 或者说是由于结构因子虚数部分不同。这些均可能涉及晶体所属铁电体类型不同, 或者是铁电转变中极性反转机理有异, 均有待进一步讨论。

## 二、实 验 方 法

本文中形貌相采用透射扫描, 即一般 Lang 方法。相机系国产丹东仪器厂生产的 ZX-1 型 Lang 相机, 并附有迴摆装置, X 射线光源焦点大小  $|x| \text{ mm}^2$ 。所用 X 射线底片

\* 1979 年 1 月 26 日收到。



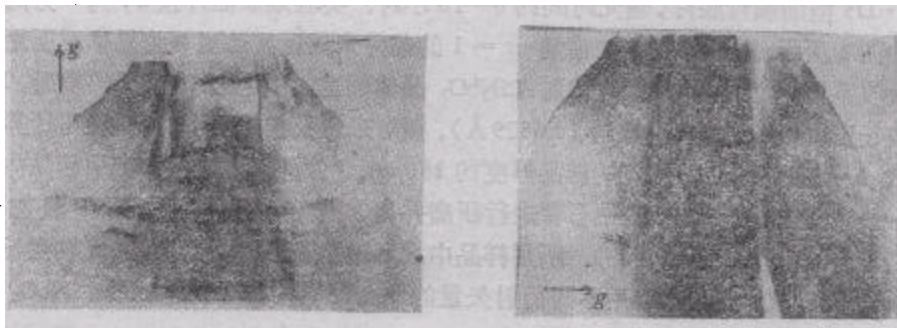


图 4(a) 同一晶体于放肩部位的(006)反射的形貌相,  $\text{MoK}\alpha_1$  辐射 ( $\times 5$ )

图 4(b)  $c$  轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  中(220)反射的形貌相  $\text{MoK}\alpha_1$  辐射 ( $\times 5$ )



图 4(c)  $c$  轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  晶体的光学显微照片 ( $\times 8$ )

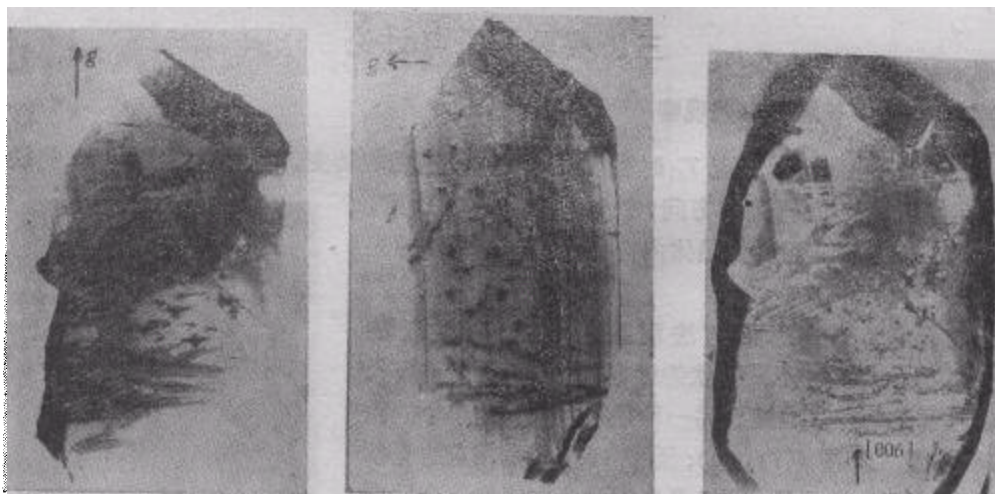


图 5(a)  $a$  轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  晶体中(006)反射的形貌相  $\text{MoK}\alpha_1$  辐射 ( $\times 5$ )

图 5(b)  $a$  轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  晶体的(420)反射的形貌相  $\text{MoK}\alpha_1$  辐射 ( $\times 5$ )

图 5(c)  $a$  轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  晶体的光学显微照片 ( $\times 5$ )

面上的情况,它们显示了对应于生长层的分布;而生长层是平行于固液界面,由此可能去推测晶体中  $180^\circ$  畴的形成。当晶体在生长过程中由于某种原因,如温度波动引起溶质浓

度起伏产生了生长层,使得这些地方会出现一定的应变梯度,由此在 X 射线形貌相上显示一定的衬度;由图 5(a) 中的  $180^\circ$  畴壁和生长层之间的对应关系清楚地说明了这点. 图 5(c) 是同一晶体的相应的光学显微照片. 当然,并非所有生长层的地方都能诱发铁电畴,这将与生长层的应变梯度大小有关.

对于各种不同类型铁电晶体中关于  $180^\circ$  畴壁形貌相上衬度的解释尽管不同,但其畴壁消象条件却与一般铁磁畴壁的形貌消象条件十分类似,或写作

$$\Delta P_s \cdot g = 0.$$

这里  $\Delta P_s = P_{s2} - P_{s1}$ ,  $g$  是衍射矢量. 对  $c$  轴生长的两个样品,用不同  $g$  矢量所摄形貌相中, (006) 反射的畴壁衬度最强;而 (220) 和 ( $\bar{3}00$ ) 反射的畴壁衬度基本消光,分别由图 4(a), 6(c) 以及 4(b) 和 6(a) 可以看出,而图 6(b) 是 (012) 反射的形貌相,显见,其衬度是部分消光. 同样,对  $a$  轴生长的晶体中那些似片状铁电畴壁的形貌衬度也一样. 如照片 5(a) 是  $g(006)$  反射的形貌相,其衬度为最强;而图 5(b) 则是 ( $4\bar{2}0$ ) 反射的形貌相,其似片状铁电畴的衬度基本消光,但是其生长层衬度最强. 因为  $a$  轴生长和  $c$  轴生长晶体中  $\Delta P_s$  都是  $[006]$ , 畴壁处应变矢量方向为  $c$ , 不同的是在  $c$  轴生长的晶体畴壁处还会有电荷积累的效应所引起的静电斥力,而在  $a$  轴生长的晶体中畴壁处虽无电荷积累,但由于  $\text{LiNbO}_3$  晶体的压电系数  $d_{31} \approx 0$ , 故其  $180^\circ$  畴壁处仍然会有一定应力或应变梯度;这与晶体在通过铁电转变时发生的钙钛矿结构的晶格畸变是一致的. 而在  $c$  轴生长的晶体中更是与晶体的压电系数  $d_{33} > 0$  的结果一致. 表明了这种应变将来自  $P_s$  的取向变化,以及由于电荷积累引起的静电斥力两部分所构成, Sugii 对此曾作过估计<sup>[3]</sup>.

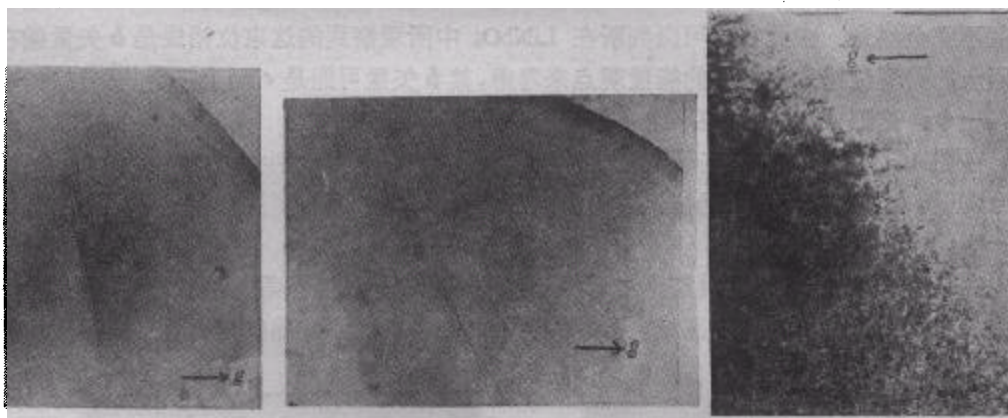


图 6(a)  $c$  轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  晶体中 ( $\bar{3}00$ ) 反射的形貌相  $\text{MoK}\alpha_1$  辐射 ( $\times 6$ )

图 6(b) 同上晶体的 (012) 反射的形貌相  $\text{MoK}\alpha_1$  辐射 ( $\times 6$ )

图 6(c) 同一晶体的 (006) 反射的形貌相  $\text{MoK}\alpha_1$  辐射 ( $\times 8$ )

我们在  $\text{LiNbO}_3$  晶体的一系列形貌观察中,发现未掺杂晶体的生长层一般不易显示,而在掺杂 1% wt  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的  $a$  轴生长晶体中生长层衬度却十分清楚,这正可能与掺杂晶体中生长层的应变梯度大小有关. 晶体特别是直拉法生长的晶体,在垂直于生长界面上往往会由于杂质分凝而使点阵有所畸变,当它的应变梯度足以引起生长层时,这种畸变在垂直于生长界面的衍射在形貌相上衬度消象,即当衍射矢量  $g$  躺在生长界面上其生长层的衍射象消失,或写作



$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} = 0.$$

这里  $\mathbf{n}$  是平行于生长方向的单位矢量.

为进一步探讨  $\text{LiNbO}_3$  晶体中  $180^\circ$  畴壁的形貌衬度规律, 我们还利用铁电 X 射线异常散射效应来显示畴壁的衬度情况. 一般铁电晶体为非中心对称结构, 根据晶体中原子吸收边波长, 可以选择适当辐射产生异常散射; 对  $\text{LiNbO}_3$  晶体而言, 选择  $\text{CuK}_\alpha$  辐射便可得到 Friedel 衍射对在极化矢量取向反转时所显示的衍射强度改变  $\Delta I = I(hkl) - I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \approx 0$ , 使得正负畴在特定的衍射面上产生一定衬度; 可以证明<sup>[11]</sup>

$$\begin{aligned} \Delta I &= I(\mathbf{g}) - I(-\mathbf{g}) \\ &= 2 \sum_{j \neq k} [(f_0 + f')f_k'' - f_j''(f_0 + f')] \sin 2\pi \mathbf{g} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k). \end{aligned}$$

这里  $f_0$  为原子的正常 X 射线散射因子, 而  $f', f''$  分别是经色散修正的散射因子的实数和虚数部分. 在一般 X 射线国际结晶学表中均可查得; 对  $\text{LiNbO}_3$  晶体而言, 选择  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, 取 (006) 反射, 对其衍射强度的改变  $\Delta I = |I(006) - I(00\bar{6})| = 0.27I(006)$ ; 结果表明; 其形貌相上正负畴衬度与理论结果是一致的.

## 2. 晶体中位错及其它缺陷的形貌观察

在图 6(a) 中看到有一束沿着生长方向走向的位错线; 根据刃型位错的衬度消象规律:

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0, \quad \mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{L} = 0.$$

这里  $\mathbf{b}$  是位错线的 Burgers 矢量;  $\mathbf{L}$  是平行于位错线走向的单位矢量. 当刃型位错线及  $\mathbf{b}$  矢量都平行于反射面时  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ ; 但  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{L} \approx 0$ , 则仍然会有衬度, 或者说位错线衬度不完全消光. 由此我们可以判断在  $\text{LiNbO}_3$  中所观察到的这束位错线是  $\mathbf{b}$  矢量躺在  $c$  面上的刃型位错. 从位错的能量观点来考虑, 其  $\mathbf{b}$  矢量可能是  $c$  面上三个基矢  $[2\bar{1}0]$  中的某一个. 这跟 Okada 的结果之一是一致的.

在图 4(a) 以及其它一些形貌相上, 我们也观察到一些沿着生长方向的亚晶界, 有时十分明显, 如图 7 所示, 此乃位错在高温下攀移而成; 我们测量了这些亚晶界两边的取向差一般约十几弧分.

在有些样品中, 我们还观察到由于组分过冷引起的胞状组织等的强烈衬度; 这是由于溶质偏聚所引起的晶格畸变区域, 见图 8 及图 2(a) 中均显示在晶体尾部留下的溶质富集

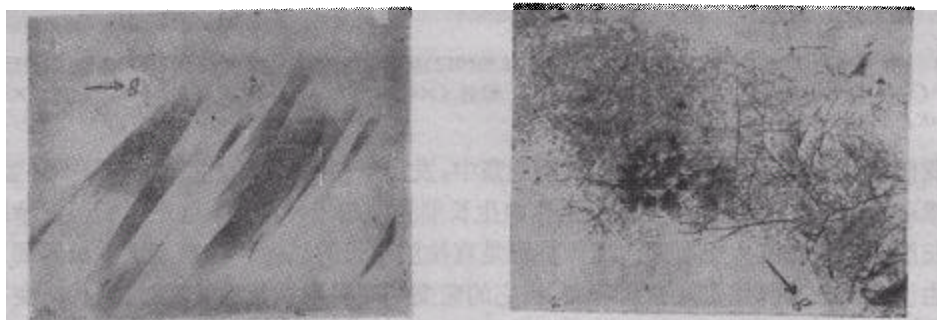


图 7  $c$  轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  晶体中亚晶界的形貌相  $\text{MoK}_\alpha$  辐射, (012) 反射 ( $\times 5$ )

图 8  $c$  轴生长的  $\text{LiNbO}_3$  晶体尾部由于组分过冷引起的形貌衬度,  $\text{MoK}_\alpha$  辐射, (012) 反射 ( $\times 6$ )

区域的直接像。

综合上述对晶体中用不同  $g$  矢量摄取的形貌相来分析晶体内不同类型缺陷的分布,并结合铁电 X 射线异常散射效应的观察和光学显微方法的观察,对研究铁电晶体中缺陷的分布和性质是一种十分有效的手段,它提供了探索生长条件和改善晶体器件某些性能都将是极为有益的。

本工作是在冯端教授具体指导下进行的,整个工作中曾给予许多帮助和讨论;吴国莲同志大力协助晶体加工,为此一并致谢。部分工作是杜三庆、殷毓亮、陈锋、李自力同学毕业论文的结果。

### 参 考 文 献

- [1] K. Sugii, *J. Appl. Cryst.*, **6**(1973), 97.
- [2] K. Sugii, *J. Cryst. Growth*, **14**(1973), 159.
- [3] K. Sugii, *Rev. Elect. Comm. Lab.*, **23**(1975), 569.
- [4] C. A. Wallace, "Anomalous Scattering", Ed. by S. Ramaseshan and S. C. Abrahams, "Anomalous dispersion effects in Large Crystals", p. 127.
- [5] Y. Okada and T. Iizuku, *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 375.
- [6] M. Polcarová, *et al.*, *Czech. J. Phys.*, **B14**(1964), 454.
- [7] J. E. Petroff, *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **31**(1969), 295.
- [8] S. Suzuki and M. Takagi, *J. Phys. Soc. Jap.*, **30**(1971), 188; **32**(1972), 1302.
- [9] B. K. Tanner, "X-Ray diffraction topography", (1976).
- [10] B. Capelle and C. Malgrange, *Acta. Cryst.*, **A31** (Suppl.) (1975). S258.
- [11] Lassidre: *et al.*, "Anomalous scattering" Ed. by S. Ramaseshan and S. C. Abraham, "Ferroelectric X-Ray anomalous Scattering effect applied to probing three dimension domain in Ferroelectrics", p. 223.

## X-RAY DIFFRACTION TOPOGRAPHIC STUDY OF CRYSTAL DEFECT IN $\text{LiNbO}_3$

ZHOU HENG-NAN, JIANG SHU-SHENG

(Physics Department, Nanjing University)

### ABSTRACT

Various kinds of crystal defects, such as ferroelectric domain boundaries, growth bands, dislocations, subgrain boundaries and cellular structures, etc. in Czochraski-grown ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  single crystals were investigated by X-ray transmission topographic technique. The defects were identified by means of invisibility conditions using different diffractions, as well as X-ray anomalous scattering effect and optical microscopy. We have discussed the formation of domain boundaries in  $\text{LiNbO}_3$  and their relation to the growth bands.