

# OH<sup>-</sup> 吸收带作为铌酸锂晶体缺陷结构的探针\*

冯锡淇 应继锋 王锦昌 刘建成

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1987 年 5 月 3 日收到

本文报道了一组不同 Li/Nb 比和另一组不同掺 Mg 浓度的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体室温 OH<sup>-</sup> 吸收带的实验结果, 观察到 OH<sup>-</sup> 吸收带的三峰结构及其随 Li/Nb 比的变化, 以及重掺 Mg 晶体中 (6mol% MgO) OH<sup>-</sup> 吸收带转变为双峰结构, 并向高能端移动 54 cm<sup>-1</sup>. 根据 LiNbO<sub>3</sub> 的晶体结构以及 Abrahams 和 Smyth 的缺陷结构模型<sup>[1,2]</sup>, 对化学计量晶体、一致熔化晶体和掺 Mg 晶体分别进行讨论. 并提出重掺 Mg 晶体中 OH<sup>-</sup> 吸收带向高能端的移动可能是由于当掺 Mg 浓度超过阈值后 Mg<sup>2+</sup> 离子开始进入 Nb 位而引起的.

## 一、引 言

铌酸锂 (以下简称 LiNbO<sub>3</sub>) 晶体中的氢离子常常与氧离子结合形成 OH<sup>-</sup> 离子. Smyth 报道它在 2.87 μm 附近有一特征红外吸收带<sup>[3]</sup>. Herrington 等人证实该吸收带是由 OH<sup>-</sup> 离子的伸缩振动引起的, 其偏振特性垂直于 c 轴, 具有双峰结构<sup>[4]</sup>. Bollmann 等人进一步的研究表明, OH<sup>-</sup> 谱所含双峰的相对强度与晶体组分有关, 它们分别对应于 OH<sup>-</sup> 离子取代 O<sup>2-</sup> 离子或处于间隙位置<sup>[5]</sup>. Kovács 等人的研究结果则表明 OH<sup>-</sup> 谱具有三峰结构, 它们对应于 OH<sup>-</sup> 处于晶体点阵中三种不同的位置<sup>[6]</sup>. 上述研究表明, OH<sup>-</sup> 谱的形状与晶体组分有关, OH<sup>-</sup> 谱形状的变化反映出 OH<sup>-</sup> 周围晶格离子环境的变化, 而组份的变化则是通过缺陷结构来调节晶体中晶格离子的排列的. 换言之, OH<sup>-</sup> 谱的变化将能提供 LiNbO<sub>3</sub> 晶体缺陷结构的信息, 亦即可以把 OH<sup>-</sup> 看作是探测 LiNbO<sub>3</sub> 晶体缺陷结构的“探针”. 这在掺杂晶体中更为清楚, 因为某些杂质如镁对 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的缺陷结构有强烈影响. 最近几年, 对重掺 Mg 的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的反常性质, 报道了一系列引人注目的研究结果<sup>[7-9]</sup>. Bryan 等人报道了在重掺 Mg (> 5mol% MgO) LiNbO<sub>3</sub> 晶体中 OH<sup>-</sup> 谱的峰值由未掺或轻掺 Mg 样品的 2.87 μm 移至 2.83 μm<sup>[10]</sup>. Polgár 等人虽未能证实这一峰位的移动, 但他们同样也观察到重掺样品中 OH<sup>-</sup> 谱的变窄, 并把这归因于 Mg 的聚集<sup>[11]</sup>.

本文报道了一组不同 Li/Nb 比和另一组不同掺 Mg 浓度的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中 OH<sup>-</sup> 吸收带的实验结果. 根据 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的结构以及 Abrahams 和 Smyth 的 Nb<sup>4+</sup> 和 V<sub>Nb</sub><sup>3+</sup>

\* 国家自然科学基金资助的课题.

的复合缺陷模型<sup>[1,2]</sup>,解释了  $\text{OH}^-$  吸收带形状随 Li/Nb 比的变化。并提出重掺 Mg 晶体中  $\text{OH}^-$  谱向高能端的移动是由于  $\text{Mg}^{2+}$  离子开始进入 Nb 位而引起的。

## 二、实验方法和结果

采用高纯  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  原料,用提拉法沿  $c$  轴生长  $\text{LiNbO}_3$  晶体,并经退火、单畴化处理,生长了一组不同 Li/Nb 比的晶体,熔体的 Li/Nb 比从 0.90 到 1.083。另一组为从一致熔化组分的熔体中生长的掺 Mg 晶体,  $\text{MgO}$  的加入量分别为 1.0、2.7、5.0 和 6.0 mol%。晶体质量良好。用于  $\text{OH}^-$  谱测试的全部晶体列于表 1。No.4—No.8 样品晶体中的 Mg 含量用 X 射线荧光谱进行核对,确证它与熔体中的 Mg 含量成正比。这些样品的室温红外谱是用一台 NICOLET-7000 红外分光光度计测量的。波数分辨率优于  $4\text{ cm}^{-1}$ ,测得的  $\text{OH}^-$  红外谱的主要结果归纳如下:

表 1 用于  $\text{OH}^-$  谱测试的  $\text{LiNbO}_3$  晶体

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Li/Nb (熔体)	0.90	0.945	1.00	1.083	0.945	0.945	0.945	0.945
MgO(mol% 熔体)	0	0	0	0	1.0	2.7	5.0	6.0

1. 在一致熔化组分以下,  $\text{OH}^-$  谱为一扩展的吸收带,中心波长为  $3480\text{ cm}^{-1}$  ( $2.87\text{ }\mu\text{m}$ ),无明显精细结构(图 1)。

2. 当 Li/Nb 比增加,逐渐出现三峰结构。峰值分别为  $3468(\text{H}_1)$ ,  $3482(\text{H}_2)$  和  $3488\text{ cm}^{-1}(\text{H}_3)$ 。见图 1。

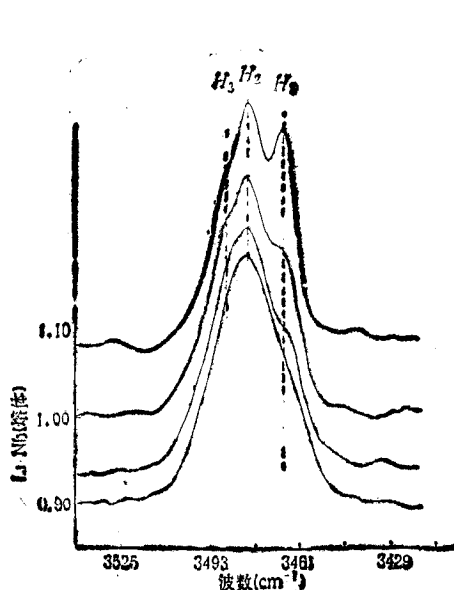


图 1 一组不同 Li/Nb 比的  $\text{LiNbO}_3$  晶体的  $\text{OH}^-$  红外谱

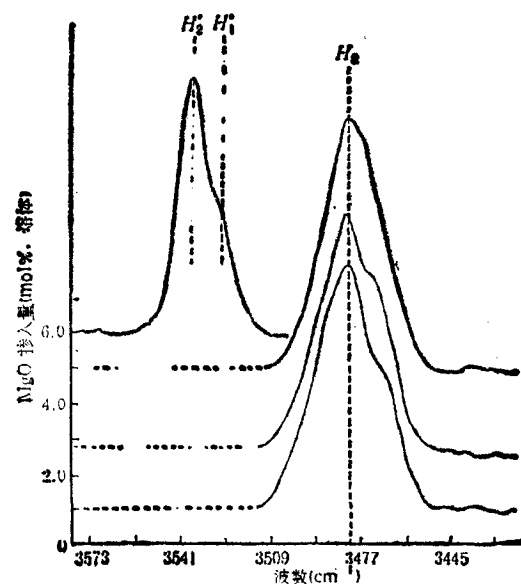


图 2 一组不同掺 Mg 量的一致熔化组分  $\text{LiNbO}_3$  晶体的  $\text{OH}^-$  谱

3. 当 Li/Nb 比增加,  $H_1$  峰增大而  $H_2$  峰降低. 中心峰  $H_3$  保持不变.
4. 当掺入的 MgO  $\leq 5.0$  mol% 时,  $\text{OH}^-$  谱的位置和形状无明显的规律性变化, 仍然为三峰结构(图 2). 随着 MgO 含量的增加, 长波一侧的  $H_1$  峰略有增高.
5. 当掺入的 MgO 达到 6mol% 时,  $\text{OH}^-$  谱向高能端移动 ( $\Delta\nu$  约  $54 \text{ cm}^{-1}$ ), 峰变窄, 呈双峰结构, 分别为  $3525(H_1)$  和  $3536(H_2)$ . 如图 2 所示.

### 三、讨 论

$\text{LiNbO}_3$  晶体中的  $\text{H}^+$  离子在点阵中取什么位置? 以何种形式存在? 这是讨论  $\text{OH}^-$  谱的基点. Herrington 认为, 由于  $\text{O}^{2-}$  较高的极化率,  $\text{OH}^-$  键应平行于最短的 O—O 键<sup>[4]</sup>. Kovács 等人则根据他们测得的  $\text{OH}^-$  谱的三峰结构, 推测  $\text{H}^+$  可能稍微偏离 O—O 键<sup>[6]</sup>. 事实上, 综观以往许多实验观察结果, 表明  $\text{LiNbO}_3$  晶体中的  $\text{H}^+$  离子既倾向于与  $\text{O}^{2-}$  离子结合成  $\text{OH}^-$  键, 同时, 又易于在晶体中移动或进出. 这反映出  $\text{O}^{2-}$  离子极化作用的局限性以及晶格阳离子对  $\text{H}^+$  的强烈影响. 而这正是  $\text{OH}^-$  吸收谱形状对离子环境变化敏感的主要原因. 因此, 在本文中我们将把  $\text{LiNbO}_3$  晶体中的  $\text{H}^+$  看成为受  $\text{O}^{2-}$  离子弱束缚的杂质离子. 考虑到晶体组分、掺杂浓度对  $\text{LiNbO}_3$  晶体中  $\text{H}^+$  离子的不同影响, 分三种情况进行讨论.

#### 1. 化学计量组分晶体

Herrington 的研究表明,  $\text{LiNbO}_3$  晶体中的  $\text{OH}^-$  键处于垂直  $c$  轴的氧平面上<sup>[4]</sup>. 化学计量  $\text{LiNbO}_3$  晶体中垂直于  $c$  轴的氧平面上的离子配置如图 3 所示. 在这些平面上

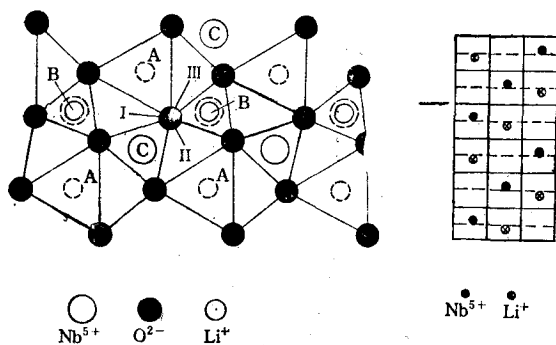


图 3 化学计量组分  $\text{LiNbO}_3$  晶体中垂直于  $c$  轴的氧平面 (箭头所示) 及其最近邻的上下二层平面上离子配置示意图 实线表示氧平面以下的离子; 虚线表示氧平面以上的离子

包含三种不同长度的 O—O 键, 分别为  $2.72 \text{ \AA}$ ,  $2.88 \text{ \AA}$  和  $3.36 \text{ \AA}$ <sup>[4]</sup>. 从图 3 可以看出, 在垂直于  $c$  轴的氧平面中存在着三种不同的氧三角形空隙, 可稳定地容纳  $\text{H}^+$  离子. 这样,  $\text{OH}^-$  在氧平面中可有三种不同的配置. 如此构成的  $\text{OH}^-$  键分别记为 I, II, III. (图 3 为示意图, 并不意味着三个  $\text{H}^+$  同时处于同一  $\text{O}^{2-}$  离子周围.) 它们都处于由三种不同长度的 O—O 键构成的三角形中, 它们周围有三种不同 O—O 键长的  $\text{O}^{2-}$  离子构成的氧三角形, 分别标作 A, B 和 C. 这些三角形的不同边长 (O—O 键长) 意味着不同阳离子对氧格子作用力的大小 (这取决于平面附近阳离子的电荷数、离子半径和它与氧平面的距离等), 间接地反映出它们对  $\text{H}^+$  排斥力的大小 (排斥力与边长大致成反比). 我们注意到 I, II 和 III 具有相同的最近邻 (A + B + C). 但它们却有各不相同的共顶角次近邻: I 的次近邻为 B, II 和 III 分别为 A 和 C. 因此, 在这样的离子环境作用下,  $\text{OH}^-$  谱应呈现出峰位十分接近, 而又略有

包含三种不同长度的 O—O 键, 分别为  $2.72 \text{ \AA}$ ,  $2.88 \text{ \AA}$  和  $3.36 \text{ \AA}$ <sup>[4]</sup>. 从图 3 可以看出, 在垂直于  $c$  轴的氧平面中存在着三种不同的氧三角形空隙, 可稳定地容纳  $\text{H}^+$  离子. 这样,  $\text{OH}^-$  在氧平面中可有三种不同的配置. 如此构成的  $\text{OH}^-$  键分别记为 I, II, III. (图 3 为示意图, 并不意味着三个  $\text{H}^+$  同时处于同一  $\text{O}^{2-}$  离子周围.) 它们都处于由三种不同长度的 O—O 键构成的三角形中, 它们周围有三种不同 O—O 键长的  $\text{O}^{2-}$  离子构成的氧三角形, 分别标作 A, B 和 C. 这些三角形的不同边长 (O—O 键长) 意味着不同阳离子对氧格子作用力的大小 (这取决于平面附近阳离子的电荷数、离子半径和它与氧平面的距离等), 间接地反映出它们对  $\text{H}^+$  排斥力的大小 (排斥力与边长大致成反比). 我们注意到 I, II 和 III 具有相同的最近邻 (A + B + C). 但它们却有各不相同的共顶角次近邻: I 的次近邻为 B, II 和 III 分别为 A 和 C. 因此, 在这样的离子环境作用下,  $\text{OH}^-$  谱应呈现出峰位十分接近, 而又略有

差异的三峰结构。

## 2. 一致熔化组分晶体

LiNbO<sub>3</sub> 是一种典型的非化学计量化合物, Li/Nb 可在很宽的范围内变化, 且恒小于 1. 如此高的 Li 缺位浓度(≈3%) 如何实现电荷补偿? 亦即具有何种缺陷结构? 至今未有明确的结论. 其实质是通过调节点阵离子的排列方式达到电荷平衡. 这种由非化学计量引起的高浓度的点缺陷及其周围的晶格畸变区将成为 H<sup>+</sup> 聚集的合适位置. 事实上, OH<sup>-</sup> 谱形状对组分变化的敏感性直接证实了这一点. 根据 Abrahams 和 Smyth 提出的关于 LiNbO<sub>3</sub> 缺陷结构的 [Nb<sup>4+</sup>Li·V<sub>Nb</sub><sup>-</sup>] 复合缺陷模型. 受缺陷影响而产生的最大畸变的平面如图 4 中箭头所示, 其离子环境见图 4. 当 Li/Nb 开始小于 1, 则该平面上开始出现的 [Nb<sup>4+</sup>Li·V<sub>Nb</sub><sup>-</sup>] 复合缺陷形成了一个大的空隙, 这时 H<sup>+</sup> 周围的离子环境变得宽松, OH<sup>-</sup> 键的键长和键强可在较大范围内变化, 此时对应的红外吸收谱呈现一个扩展的吸收带.

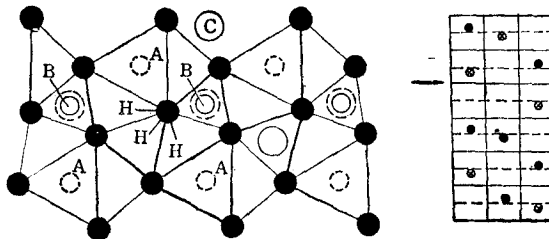


图 4 一致熔化组分 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中氧平面及其最近邻上下二层平面上离子配置示意图 图注同图 3

## 3. 掺 MgO 晶体

在低浓度掺 Mg 晶体中, 掺入的 Mg<sup>2+</sup> 占据 Li 位, 伴之以 Li 位上的 Nb<sup>5+</sup> 的减少<sup>[8]</sup>.

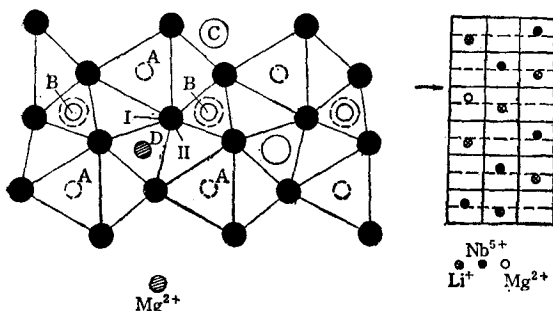


图 5 重掺 MgO 的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中氧平面 (6mol% MgO) 及其最近邻上下二层平面上离子配置示意图 图注同图 3

复合缺陷 [Nb<sup>4+</sup>Li·V<sub>Nb</sub><sup>-</sup>] 浓度降低. 由于 Mg<sup>2+</sup>Li 为一正电中心, 不利于 H<sup>+</sup> 在其附近聚集; 因此, 随着掺 MgO 浓度的增加将有部分原来聚集在



附近的 H<sup>+</sup> 返回正常晶格. 此时, H<sup>+</sup> 的离子环境和化学计量晶体中情况相同, 仍然保持着与三个固定位置对应的 I, II 和 III 以及相应的三峰结构和吸收带峰位.

当掺入 MgO 的浓度超过“阈值”时(对一致熔化晶体约为 5.3 mol%), 复合缺陷消失. 我们认为 Mg<sup>2+</sup> 开始进入 Nb 位. 此时, Nb 位上的 Mg<sup>2+</sup>(MgNb) 为一强的负电中心, H<sup>+</sup> 倾向于聚集在 (MgNb)<sup>3-</sup> 附近, OH<sup>-</sup> 谱将取决于该区域附近的离子环境, 如图 5 所示. 现将 (MgNb)<sup>3-</sup> 之上的氧三角形称为 D, 与上文所述的 A, B, C 相似. 但由于 Mg<sup>2+</sup> 与 Nb<sup>5+</sup> 离子半径相差不大, 而 Mg<sup>2+</sup> 的有效电荷远小于 Nb<sup>5+</sup>, 所以 D 的边长应比 C 大得多(反映出负电中心 (MgNb)<sup>3-</sup> 对 H<sup>+</sup> 较强的吸引力). 注意到 III 位置上的 OH<sup>-</sup> 的对顶近邻正是 D 和 C, H<sup>+</sup> 在 D 的吸引和 C 的排斥力同时作用下, III 已成为非稳定位

置。而此时 I, II 的最近邻为 A, B, D, 共顶角次近邻则分别为 B 和 A, 对应于图 2 所示吸收谱中峰位接近的双峰结构。Mg<sup>2+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup> 的电负性分别为 1.2 和 1.7, Mg<sup>2+</sup> 取代 Nb<sup>5+</sup> 将使金属离子—O<sup>2-</sup> 离子键减弱, 从而使 OH<sup>-</sup> 键得到增强, 引起 OH<sup>-</sup> 吸收带紫移。这种由离子置换引起的 OH<sup>-</sup> 吸收带的移动也存在于其他晶体中, 如斜角闪石矿 (clinoamphiboles) 的 OH<sup>-</sup> 红外谱中, 当以 Mg<sup>2+</sup> 置换 Fe<sup>2+</sup> 时也有类似的频移效应<sup>[11]</sup>。

最后, 我们认为, 为了最终证实 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中 H<sup>+</sup> 的位置及其与 Li/Nb 比和杂质浓度的关系, 更精确和详尽的实验数据是必需的, 如 H<sup>+</sup> 的高分辨 NMR 谱, 这些工作已在进行中。

本文中列出的 OH<sup>-</sup> 红外吸收谱是由中国科学院上海冶金研究所的施天生、蔡培新帮助测量的, 本所袁宁儿测量了全部样品的 X 射线荧光谱。在此一并致谢。

后记 本文完成后, 我们又以一种镁、铁双掺的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中  
(6.0mol% MgO + 530ppmFe)

观察到一种新的 OH<sup>-</sup> 吸收峰 (5404 cm<sup>-1</sup>)。这再次证明 OH<sup>-</sup> 吸收谱对 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中掺杂引起的离子环境变化是相当敏感的。

- [ 1 ] S. C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Cryst.*, **B42**(1986), 61.
- [ 2 ] D. M. Smyth, 1986 IEEE Inter. symp on Appl. of Ferroelectrics., June 8-11, (1986), Lehigh University, Bethlehem, USA.
- [ 3 ] R. G. Smith, D. B. Fraser, R. T. Denton and T. C. Rich, *J. Appl. Phys.*, **39**, (1968), 4600.
- [ 4 ] J. R. Herrington, B. Dischler, A. Rauber and J. Schneider, *Solid State Commun.* **12**(1973), 351.
- [ 5 ] W. Bollmann and H. J. Stoht, *Phys. Status Solidi (a)*, **39**(1977), 477.
- [ 6 ] L. Kovács, V. Szalay and R. Capelletti, *Solid State Commun.*, **52**(1984), 1029.
- [ 7 ] K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, Robert Gerson and H. E. Tomaschke, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 805.
- [ 8 ] K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, Robert Gerson and H. E. Tomaschke, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 1036.
- [ 9 ] D. A. Bryan, R. R. Rice, Robert Gerson, H. E. Tomaschke, K. L. Sweeney and L. E. Halliburton, *Opt. Eng.*, **24**(1985), 143.
- [ 10 ] D. A. Bryan, Robert Gerson and L. E. Halliburton, *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 847.
- [ 11 ] R. G. Burns, *Science*, **153**(1966), 890.

## THE OH<sup>-</sup> ABSORPTION SPECTRUM AS A PROBE FOR DEFECT STRUCTURE OF LiNbO<sub>3</sub> CRYSTAL

FENG XI-QI    YING JI-BENG    WANG JIN-CHANG    LIU JIAN-CHENG

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The OH<sup>-</sup> infrared absorption band in the LiNbO<sub>3</sub> crystal with various Li/Nb ratios and MgO contents have been measured at room temperature. The structure of the absorption band of nearly stoichiometric crystals consists of three sub-bands with slightly different peak position, their relative heights change with Li/Nb ratios. The OH<sup>-</sup> absorption band in heavily Mg-doped crystal has a structure consisting of two peaks, the shift of peak position to shorter wavelength is about 54 cm<sup>-1</sup>. Basing on the crystal structure and the model of the defect structure of the LiNbO<sub>3</sub> crystal suggested by Abrahams and Smyth (1—2), these observations are discussed for three different structures, i.e., stoichiometric, congruent and Mg-doped crystals, respectively. The shift of the peak position of the OH<sup>-</sup> absorption band in heavily Mg-doped crystal to shorter wavelength is suggested to be caused by the Mg<sup>2+</sup> ions getting into Nb<sup>5+</sup> sites when the Mg-doping level was higher than the threshold level in Mg-doped LiNbO<sub>3</sub> crystals.