

镁离子内扩散铌酸锂研究 (II)*

X 射线衍射和扫描电子显微镜表征

阚文修 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究室, 西安 710049)

对不同扩散条件的铌酸锂单晶基片进行了X射线衍射分析(XRD)和扫描电子显微镜观察(SEM)。结果表明,在扩散表面富镁层出现一新相结构,可能是由Li-Mg-Nb-O组成的三元系相结构,这一新相被认为是镁离子内扩散的真正扩散源。并对晶格发生畸变、镁离子内扩散机理以及镁的扩散层折射率变化机理进行了分析和讨论。

PACC: 6110; 6116D

1 引 言

文献[1]在分析影响镁的扩散层镁离子浓度分布形状的因素时,认为由于体内锂离子的外扩散导致在富镁层里形成一新相结构。为了进一步证实它,我们对该文中在不同扩散条件下扩散的铌酸锂(LN)单晶基片,进行了X射线衍射分析(XRD)和扫描电子显微镜观察(SEM),并由XRD的实验数据计算了镁的扩散层的晶格常数和晶格密度,由这些计算结果分析了镁离子内扩散的机理和镁的扩散层折射率变化的机理。

2 XRD 结果与讨论

用日本理光2000型12 KW 阳极转靶自动X射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$)直接对LN单晶基片的扩散面进行X射线衍射分析。测试条件电压为44 kV, 电流为120 mA, 扫描速度为 10°min^{-1} , 测试结果如图1和图2示。

图1和图2中的“X”表示 LiNbO_3 (LN)的衍射峰,“↓”表示 MgNb_2O_6 的衍射峰。其余衍射峰均不能由别的已知化合物(例如 $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, MgNbO_4 , LiNb_3O_9 和 MgO 等)鉴别。显然由这些衍射峰足以说明是一新相结构。从图1的衍射图还可发现,扩散时间短时,新相峰和 MgNb_2O_6 的峰不明显,甚至没出现(图1中的LN01*)。随着扩散时间的增加,这些峰均越来越明显(见图1中的LN04*)。由此可初步断定,新相的出现与锂的外扩散有很大的关系,因为镁离子内扩散是在富锂的气氛中进行,使得从体内外扩散到表层的锂离子不能脱离表面,只能聚集在富镁层。图2的结果表明,扩散温

* 西安交通大学精细功能电子材料与器件开放研究实验室基金资助的课题。

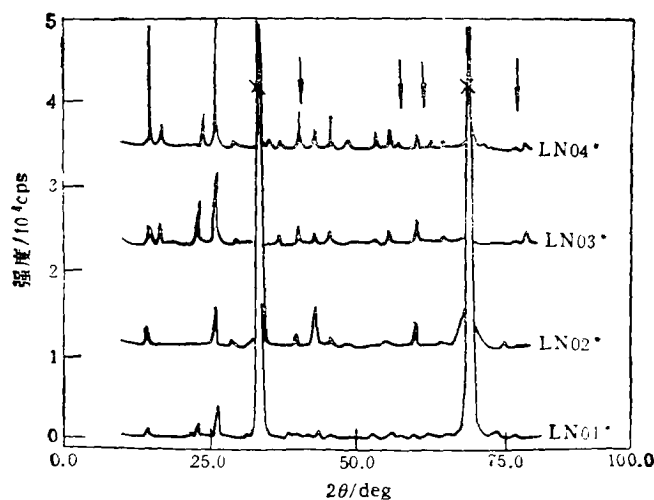


图1 LN01*—LN04* 的X射线衍射图
扩散参数为 $\tau = 360\text{nm}$; $T = 1050^\circ\text{C}$; $t = 10, 15, 20, 25\text{h}$

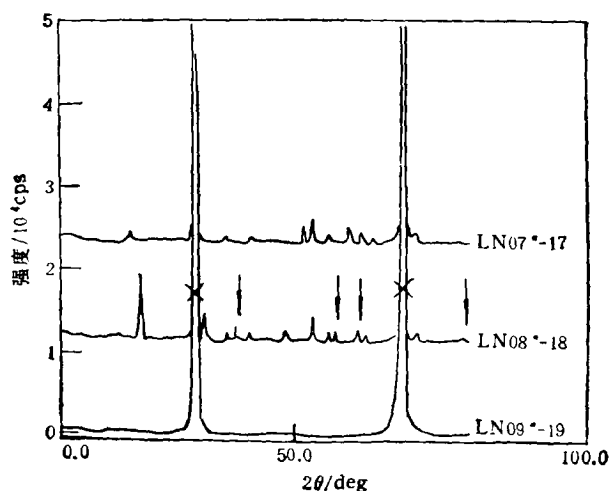


图2 LN07*-17, LN08*-18, LN09*-19 的X射线衍射图
扩散参数为 $\tau = 600\text{nm}$; $t = 36\text{h}$; $T = 1000, 1050, 1100^\circ\text{C}$

度 1000°C 时, 没出现 MgNb_2O_6 的峰, 但在 1050°C 时却出现 MgNb_2O_6 的峰, 出现这一现象可能是由于 MgO 量丰富 ($\tau = 600\text{nm}$), 外扩散到富镁层的锂离子只够用来形成新相, 随着扩散温度的升高, 从体内外扩散到表层的锂增多, 才逐渐形成 MgNb_2O_6 , 由此可再次看出, 锂的外扩散对新相和 MgNb_2O_6 形成的影响, 另一个可能的原因是 MgNb_2O_6 的出现与扩散温度有关。当扩散温度到 1100°C 时, 除了 LN 的衍射峰外, 其余所有的衍射峰均消失。综合上述结果可得出以下两个结论:

(1) 新相化合物和 MgNb_2O_6 是镁离子内扩散的真正扩散源;

(2) 新相化合物和 MgNb_2O_6 仅出现在表面的富 MgO 层里。
为了证实上述两个结论,又进行了图 3 和图 4 实验。

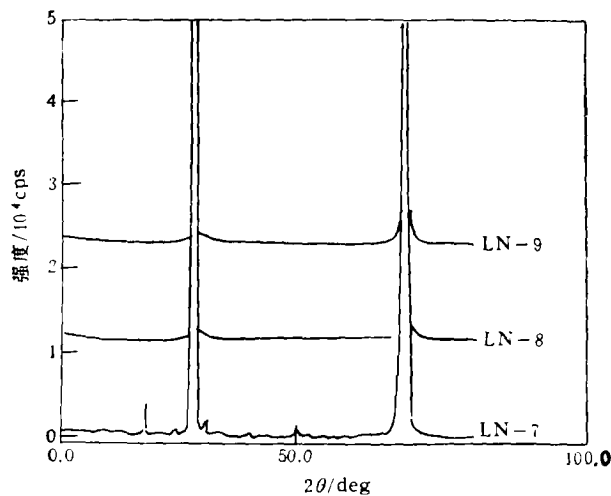


图 3 LN-7, LN-8, LN-9 的 X 射线衍射图
扩散参数为 $\tau = 560\text{nm}$; $t = 35\text{h}$; $T = 1000, 1050, 1100^\circ\text{C}$

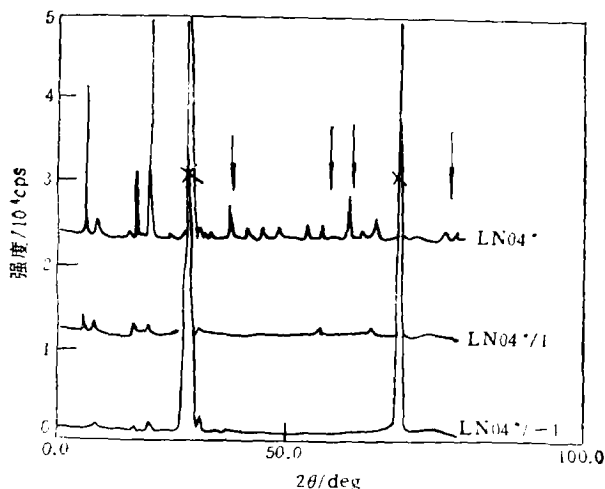


图 4 LN04* 的 X 射线衍射图
扩散参数为 $\tau = 360\text{nm}$; $T = 1050^\circ\text{C}$; $t = 25\text{h}$

图 3 是对应图 2 的实验,其扩散温度相应一样,只增长扩散时间和稍为减小 MgO 膜厚度。由图 3 可见,除了 LN-9 和 LN09*-19 一样没有多余的衍射峰外, LN-8 也没有发现有新相和 MgNb_2O_6 的衍射峰,即这些衍射峰也已消失,说明已完全扩散尽,而且 LN-7 其新相衍射峰也已接近消失,但还没完全消失。可见,这一未知新相化合物和 MgNb_2O_6 确实是作为镁离子内扩散 LN 的真正扩散源。因为随着扩散程度量的增大,镁离子扩散的完全,这一新相化合物和 MgNb_2O_6 也将随之分解和消失。

图 4 是图 1 中的 LN04* 样品,对其扩散表层用 10[#] 金刚砂进行不同程度研磨后的 XRD 结果。由图 4 可见,经研磨 20 s (LN04*/1), MgNb_2O_6 的衍射峰已完全消失,但新

相衍射峰还比较明显,继续研磨 20 s 后 (LN04*/-1), 新相衍射峰才逐渐消失。由此可看出,新相化合物和 MgNb_2O_6 仅出现在表面富镁层,而且 MgNb_2O_6 可能出现在富镁层的外表面。

为了对上述结论的进一步理解,可参见图 5 中的 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ 相图^[2], 图 5 中 "X" 表示一种未知化合物的新相。由图 5 可见,随着锂离子从体内逐渐向表层外扩散,聚集在富镁层的内表面处,当其含量超过 51 mol% 时,可在 $\text{LiNbO}_3 + \text{X}$ 区域内出现新相化合物。当然新相也可能在 $\text{LiNbO}_3 + \text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{X}$ 区域内出现。由于在富镁层形成新相,使得在富镁层的外表面 Li_2O 量下降,而实际上外表面处 MgO 含量又极为丰富,所以在 $\text{MgNb}_2\text{O}_6 + \text{LiNbO}_3$ 区域内出现 MgNb_2O_6 。由此可见,前面分析 MgNb_2O_6 出现在富镁层的外表面层,及新相化合物的出现是可以理解的。

以上结果表明,镁离子内扩散过程首先是锂离子从体内向表层外扩散,使得在表层附近出现 Li^+ 的空位,表面的 Mg^{2+} 就趁机占据表层附近的这些空位,接着 Nb^{5+} 又移到表面层与这些 Li^+ 位上的 Mg^{2+} 互换。事实上这些过程也许同时出现,是一个非常复杂的过程,所以我们认为在富镁层出现的这一中间相化合物(未知的新相化合物)将是 Li-Mg-Nb-O 组成的三元系化合物,而且这一三元系化合物随着 Li_2O 的不断外扩散,可在表面富 MgO 层里形成一均匀层相(参见 EPMA 实验结果),然后这一

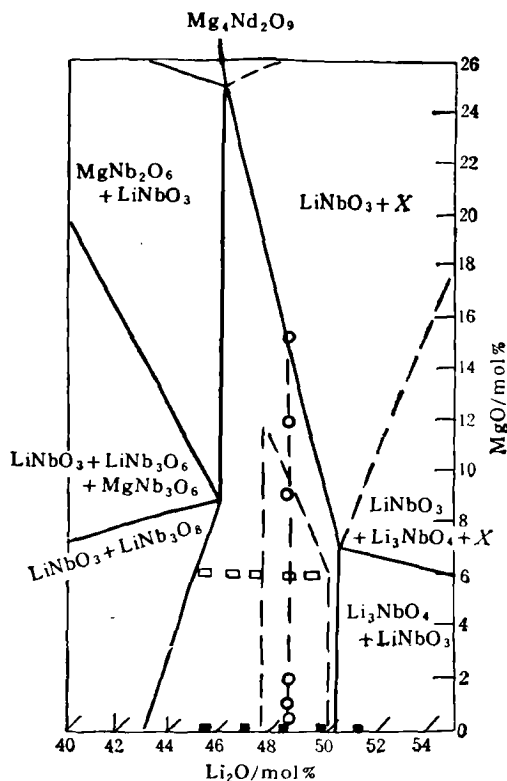


图 5 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ 相图

均匀层相作为镁离子内扩散 LN 的真正扩散源。随着扩散的继续,这一表面新相和 MgNb_2O_6 也将逐渐分解而消失,使得扩散层只有 LN 相结构。为了进一步探讨镁离子内扩散的机理,对图 1 中的 LN01*—LN04* 样品,对其晶格常数和密度进行了计算,结果如图 6—图 8 示。

图 6 和图 7 的结果表明,晶格常数 a 膨胀, c 压缩,同时随着扩散时间的增长, a 和 c 具有相同的变化趋势即向减小的方向变化, a 随扩散时间的变化明显,而 c 不明显即几

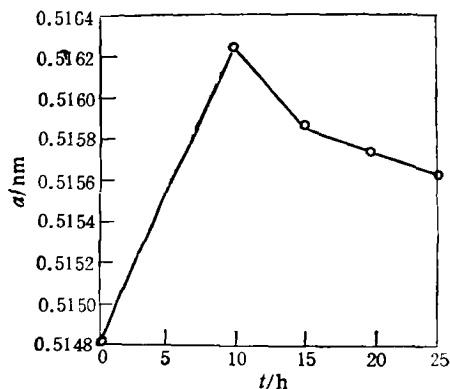


图 6 晶格常数 a 随扩散时间 t 的变化

乎不变。晶格常数的这些变化,使得晶胞体积变大而密度减小,但随扩散时间的增加呈增大趋势,即越来越接近扩散前的密度(见图8)。对于晶格畸变的这些现象,可以认为与镁离子内扩散机理和表层新相的出现很有关系。

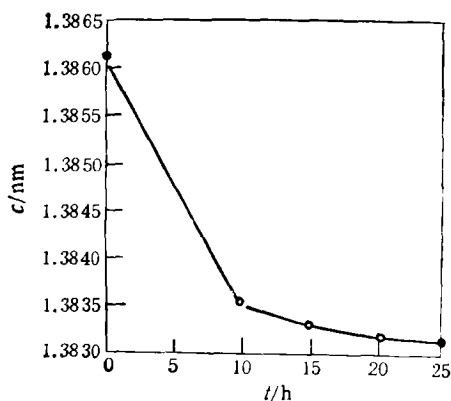


图7 晶格常数 c 随扩散时间 t 的变化

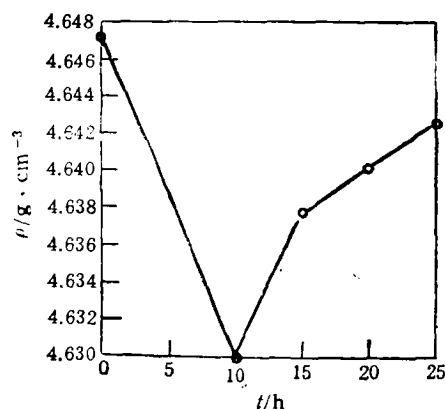


图8 晶格密度 ρ 随扩散时间 t 的变化

对于掺镁铌酸锂 ($\text{MgO}:\text{LN}$) 已有众多的研究^[2-6]。这些作者所报道的结果,其晶格常数 a 和 c 均膨胀,但随掺入 MgO 量的不同具有不同的变化,如文献[4]报道的结果,当掺入 MgO 量超过某一极限值时, a 和 c 均呈减小趋势, a 变化明显而 c 变化不明显(几乎不变)。显然这一结果与本文中所得结果基本一致(扩散时间的增加相当于掺入 MgO 量的增多)。但值得注意的是,本文中的 c 是被压缩的,之所以出现这种不一致的结果,我们仍把它归为富镁层出现新相与镁离子内扩散机理相联系的。

对于同成分熔化的 LN ($\nu = 0.486$), Li^+ 点位上有相当的缺位(空位),这些缺位已由 Abrahams^[7], Schirmer^[8] 等证实,均被 Nb^{5+} 代替,所以 LN 内的缺位出现在 Nb^{5+} 位上。根据对前面实验结果的分析,我们认为镁离子是在 Li^+ 的层内替代 Li^+ 位,而不是在 Nb^{5+} 位内或层与层之间替位,随着镁离子内扩散的持续,镁离子逐渐把 Li^+ 位上的 Nb^{5+} 赶回 Nb^{5+} 位的空位上。而 Mg^{2+} 占据 Li^+ 位后,由于 Mg^{2+} 的电负性(1.2)比 Li^+ 的电负性(1.0)大,所以 $\text{Mg}-\text{O}$ 键比 $\text{Li}-\text{O}$ 键强,使得晶格发生畸变。当然晶格畸变的原因可能还与新相和 MgNb_2O_6 出现有关,这从晶格常数 a , c 和密度 ρ 随扩散时间的变化曲线开始一段均有一个较大的突变值也可说明这一点,因为这时候镁离子基本还没扩进 LN 里(参见 EPMA 结果),是在表层形成新相过程。

3 SEM 结果与讨论

图9和图10是第I组和第II组实验样品镁的扩散层表面 SEM 形貌观察(见图版I和图版II),由图9(a)可见,扩散时间短时,表面相的晶界不很清楚,说明表面新相还不很明显,这与图1中该新相的 XRD 衍射峰不明显是一致的。随着扩散时间的增加,新相化合物逐渐形成,晶粒间的晶界也越来越明显。图9(d)晶界处似乎已开始熔化,这

对应于 XRD 分析,表明该表面新相作为真正扩散源已开始分解,且表面新相的消失是从晶界熔化开始的。对此可进一步见图 10 增大扩散程度量的实验结果,图 10(a) 为扩散温度为 1000℃ 的结果,显然与图 9 的结果基本一致,即表面新相较为明显,随着扩散温度升高到 1050℃ 时(图 10(b)),表面相已逐渐分解和熔化,但还没完全消失,还剩下没分解和熔化掉的残余部分。当扩散温度为 1100℃ 时(图 10(c)),表面相已完全分解掉,即镁离子已完全扩散进 LN 里,这与图 10(d) 纯 LN 单晶基片即没有扩散镁表面面貌基本一致,事实上这与图 2 中 LN09*-19 的 XRD 结果也是对应的,即没有新相和其它多余物衍射峰的出现。

以上这些 SEM 结果表明,对于一定的 MgO 膜厚度,随着扩散温度的升高或扩散时间的增加,表面富镁层随着体内 Li_2O 的外扩散逐渐形成一新相化合物,直到形成一薄层均匀相后,开始作为镁离子内扩散源。随着扩散持续,表面相也逐渐分解和熔化,直到镁离子完全扩散进 LN 里,使得镁的扩散层只剩 LN 结构。由此可见,SEM 的结果再次证实了由 XRD 实验得出的结论,即表面未知化合物的新相是镁离子内扩散的真正扩散源。

4 镁的扩散层折射率变化机理

由 XRD 的实验结果(图 6 和图 7)可知,当 Mg^{2+} 替代 Li^+ 位后,引起了晶格畸变,使得 a 膨胀,而 c 压缩。若假定张应变为“+”,压应变为“-”,则有

$$\varepsilon_y = \Delta a/a > 0, \quad \varepsilon_z = \Delta c/c < 0. \quad (1)$$

这一应变引起的折射率改变可由弹光效应来体现,也即可由折射率椭球表示

$$B_{ij}x_i x_j = 1, \quad (2)$$

$$\Delta B_{ij} = \Delta(n^{-2})_{ij} = P_{ij,k} S_k, \quad (3)$$

式中 B_{ij} 为介质的逆介电张量增量, S_k 为应变, $P_{ij,k}$ 为弹光系数。考虑到扩散层是一薄层,所以可认为只有轴上的三个主应变 S_1, S_2 和 S_3 为非零项,这样由(3)式得

$$\Delta B_1 = \Delta B_2 = -(P_{11}S_1 + P_{12}S_2 + P_{13}S_3), \quad (4)$$

$$\Delta B_3 = -(P_{31}S_1 + P_{32}S_2 + P_{33}S_3). \quad (5)$$

把 $S_1 = S_2 = \varepsilon_y, S_3 = \varepsilon_z$ 代入上两式即可得折射率改变为

$$\Delta n_o = -\frac{n_o^3}{2} [(P_{11} + P_{12})\varepsilon_y + P_{13}\varepsilon_z], \quad (6)$$

$$\Delta n_e \approx -\frac{n_e^3}{2} [2P_{31}\varepsilon_y + P_{33}\varepsilon_z]. \quad (7)$$

另一个引起镁的扩散层折射率变化机理可能的原因是由于晶格畸变,使得 LN 的自发极化减小。在 LN 的铁电相里,自发极化导致的折射率变化可通过克尔效应体现^[9]

$$\delta n_o = \frac{1}{2} n_o^3 g_{13} P_1^2, \quad (8)$$

$$\delta n_e = \frac{1}{2} n_e^3 g_{33} P_1^2. \quad (9)$$

(8)和(9)式中 g 是二次电光系数, P_s 是自发极化。当镁离子扩散进 LN 里后, 若自发极化改变为 ΔP_s , 则由(8)和(9)式得折射率改变为

$$\Delta n_o = -n_o^3 g_{13} P_s \Delta P_s, \quad (10)$$

$$\Delta n_e = -n_e^3 g_{33} P_s \Delta P_s. \quad (11)$$

又在自发极化改变的同时, 由电致伸缩效应也将引起 a 和 c 的晶格畸变, 该应变为^[9]

$$S'_1 = S'_2 = 2Q_{31} P_s \Delta P_s, \quad (12)$$

$$S'_3 = 2Q_{33} P_s \Delta P_s, \quad (13)$$

式中 Q 是电致伸缩系数, 对于 LN 有 $Q_{31} < 0$, $Q_{33} > 0$, 而镁离子内扩散引起晶格畸变, 使得自发极化减小, 所以有 $\Delta P_s < 0$, 把其代入(12)和(13)式有

$$S'_1 = S'_2 > 0, \quad S'_3 < 0. \quad (14)$$

显然与(1)式的应变有相同的符号, 同样可引起镁的扩散层折射率减小。

5 结 论

由 XRD 和 SEM 的实验结果表明, 在镁离子内扩散 LN 表面富镁层里, 除了出现 MgNb_2O_6 外, 还有未知相结构的化合物出现, 我们认为这可能是由 Li-Mg-Nb-O 组成的三元系化合物, 并提出该未知相化合物和 MgNb_2O_6 是真正扩散源。实验证明该未知相化合物的形成与 Li_2O 的外扩散有很大关系。此外, 还对镁离子内扩散机理、镁的扩散层折射率变化机理进行了分析和讨论。

- [1] 谢文修、姚熹, 本刊本期。
- [2] B. C. Grabmaier and F. Otto, *J. Cryst. Growth*, **79**(1986), 682.
- [3] D. A. Bryan, R. R. Kice, Robert Gerson, H. E. Tomaschke, K. L. Sweeney and L. E. Halliburton, *Optical Engineering*, **24**(1985), 138.
- [4] Long-Jang Hu, Yen-Hwei Chang, I-Nan Lin, Shuenn-Liu Tu and Sheng-Jenn Yang, *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), 1412.
- [5] 冯锡洪、张启仁、应继学、刘建文、殷之文, 中国科学 (A 辑), (6)(1989), 665.
- [6] 孟宪林、邵宗书、孙友轩、祝王利、王瑞华, 硅酸盐学报, **21**(1993), 70.
- [7] S. C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Cryst.*, **B42**(1986), 61.
- [8] O. F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wönlecke, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**(1991), 185.
- [9] Kiyomasa Sugii, Masaharu Fukuma, Hiroshi Iwasaki, *J. Mater. Sci.*, **13**(1978), 523.

A STUDY OF DIFFUSION OF Mg ION INTO LITHIUM NIOBATE (II)

CHARACTERIZATION BY X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS AND
SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

QUR WEN-XIU YAO Y

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

(Received 3 February 1994)

ABSTRACT

LN single crystal substrate plates subjected to various diffusion conditions are studied by XRD and SEM. The results show that there occurs a new phase structure in the Mg-rich layer on the diffusion surface, it is possibly some phase in Mg-Li-Nb-O system. This is thought to be the real source of the inward diffusion of Mg ions. Finally, the resulting distortion of LN lattice, the mechanism of inward diffusion of Mg, and the mechanism of reflectivity variation of the diffusion layer are analyzed and discussed.

PACC: 6110; 6116D