

锂离子外扩散对扩镁铌酸锂表层 结晶特性的影响^{*}

阎文修 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究室, 西安 710049)

(1995年1月23日收到; 1995年5月23日收到修改稿)

利用常规X射线衍射和掠入射X射线衍射对在空气中进行锂离子内扩散的扩镁铌酸锂单晶表层的富氧化镁层特性进行了研究, 揭示出锂离子内扩散初期随着体内锂离子的外扩散, 首先在富氧化镁层形成 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的化合物结构, $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 出现在富氧化镁的内表层, 而 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 在富氧化镁层形成一均匀层. 随着锂离子内扩散的继续, $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的结构相继消失, 又出现 LiNb_3O_8 的物相结构. 同时还对这些扩镁铌酸锂的表面进行了扫描电子显微镜观察, 揭示出了多晶形貌和这些表层相的分解和消失过程.

PACC: 6110

1 引 言

本文作者在文献[1, 2]利用电子探针显微分析、X射线衍射和扫描电子显微镜观察揭示锂离子内扩散铌酸锂(LiNbO_3)单晶过程中, 提出在扩散表面的富氧化镁(MgO)层中未知相和 MgNb_2O_6 的形成与 LiNbO_3 体内锂离子的外扩散有很大关系. 这是因为镁离子的内扩散是在富氧化锂(Li_2O)的气氛中进行, 所以体内锂离子的外扩散只能聚集在富 MgO 层而未能脱离表面, 从而在富 MgO 层形成 Li-Mg-Nb-O 组成的复合氧化物. 为了进一步证实这一结论, 本文利用常规X射线衍射(XRD)、掠入射X射线衍射(GIXRD)和扫描电子显微镜(SEM)对直接在空气中, 即没有在富 Li_2O 气氛中进行锂离子内扩散的扩镁 LiNbO_3 单晶基片的富 MgO 层结晶特性进行了研究, 以揭示其和文献[2]结果的不同.

2 实 验

与文献[1]一样选取 0.5 mm 厚; 单面抛光的 y 切同成分 LiNbO_3 单晶基片. 镁离子的内扩散过程也基本相同, 区别主要在于在这里镁离子的内扩散是直接在空中进行而不是在富 Li_2O 的气氛下进行. 具体扩散参数为: LiNbO_3 抛光面上沉积的 MgO 膜厚 0.5 μm , 扩散温度为 1050 $^\circ\text{C}$ 以及扩散时间分别为 15, 20, 25 和 30 h, 对应的样品编号为 LN-15, LN-20, LN-25, LN-30. 值得注意的是单晶基片必须有一定大小, 以保证能进行

^{*} 西安交通大学精细功能电子材料与器件实验室开放基金资助的课题.

GIXRD 分析.

3 常规 XRD 的结果与讨论

图 1 为经镁离子内扩散后的 LiNbO_3 单晶基片用日本理学 D/max - 2400 型 12 kW 阳极转靶自动 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$)的常规 XRD 测试结果. 测试条件电压为 44 kV、电流为 120 mA. 图 1 中从上到下的衍射峰表示扩散时间逐渐增长, 但 LN 表示没有进行镁离子内扩散的纯 LiNbO_3 单晶基片的衍射线. 从图 1 中可以发现当扩散时间短时(样品 LN-15), 亦即镁离子内扩散初期, 单晶基片扩镁表层具有明显的 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 化合物, 同时也呈现出

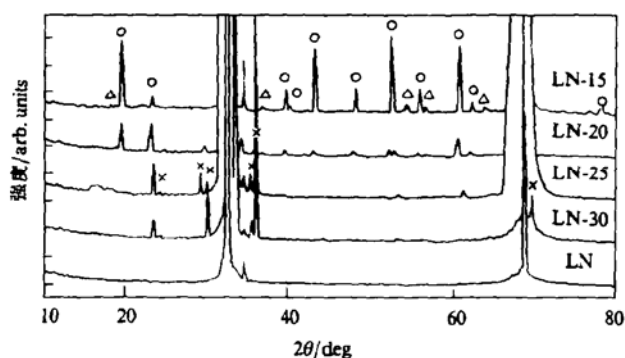


图 1 扩镁 LiNbO_3 单晶基片的常规 XRD 结果 ○为 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的衍射峰; △为 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 的衍射峰; ×为 LiNb_3O_8 的衍射峰; 其余为 LiNbO_3 单晶基底的衍射峰)

具有 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 结构的衍射峰, 但这些衍射峰强比较弱, 不是很明显. 当扩散时间为 20 h(样品 LN-20), $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 结构的衍射峰又完全消失, 而且 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 结构的衍射峰强也明显下降. 进一步增长扩散时间(样品 LN-25, LN-30), $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 结构的衍射峰也很快地消失. 这些实验现象表明扩镁 LiNbO_3 表层富 MgO 层的结晶特性确实与 LiNbO_3 体内锂离子的外扩散有关, 这从表层具有 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 结构的衍射峰出现可看出这一点. 从 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 结构的衍射峰比较快地消失, 可以初步得出 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 化合物可能是这一条件下镁离子内扩散的真正扩散源, 而且此时镁离子内扩散速度比较快. 显然这些实验事实和得出的相应结论明显地和文献[1, 2]得到的结论不一样, 即文献[2]得到的是对于一定的 MgO 膜厚和一定的扩散温度, 随着扩散时间的逐渐增长, 逐渐在扩镁表层的富 MgO 层形成 MgNb_2O_6 和一种未能被鉴别的由 Li-Mg-Nb-O 组成的复合氧化物, 而且 MgNb_2O_6 出现在富 MgO 层的近表层, 未知化合物出现在紧靠 MgNb_2O_6 的次表层, 且它们作为镁离子内扩散的真正扩散源进行镁离子内扩散. 出现这些不同的结果, 我们认为可能是由于扩散气氛不同所致. 因为在文献[2]中的镁离子内扩散是在富 Li_2O 气氛中进行, 所以随着镁离子内扩散从 LiNbO_3 体内逐渐外扩散的锂离子只能聚集在表层的富 MgO 层, 并形成 MgNb_2O_6 和未知化合物, 而在本文中的镁离子内扩散是直接在空气中进行, 使得从 LiNbO_3 体内外扩散到表层的锂离子可以不受到约

束而脱离表面.但从图 1 中 LN-15 扩镁样品来看,从体内外扩到表层的锂离子似乎并不是直接脱离扩散表面,而是由于表面 MgO 膜层的存在,使得外扩散到富 MgO 层的锂离子受到了一定的约束,而形成 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 化合物.但从 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 的衍射峰强弱,且很快消失,说明从 LiNbO_3 体内外扩散的锂离子由于 MgO 含量少而未能把所有的锂离子都约束住,可能有相当部分还是脱离了表面.同时生成的 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 可能又不是非常稳定,随着镁离子的内扩散又很快地分解,其中的锂离子同样也脱离表面.正因为大量的锂离子外扩散并脱离表面,体内才有足够的铌参与形成 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$,这从 LN-15, LN-20 两样品的 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的衍射峰强而多也可说明这一点.随着镁离子内扩散的完全,即 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的消失,体内锂离子的大量外扩散,扩镁 LiNbO_3 表层又出现了缺锂 LiNbO_3 的 LiNb_3O_8 物相结构(样品 LN-25).但随着扩散时间的进一步延长,(样品 LN-30), $2\theta = 29^\circ$ 左右的 LiNb_3O_8 物相结构衍射峰反而消失,而在 $2\theta = 69.8^\circ$ 左右出现了 LiNb_3O_8 的衍射峰,这可能是由于扩散时间越长,扩镁表层缺锂更加严重,从而引起 $\text{Li}_2\text{Nb}_3\text{O}_8$ 的结构发生变化的缘故.值得注意的是 LN-25 和 LN-30 两样品在 $2\theta = 23.6^\circ$ 处出现了 LiNbO_3 的衍射峰,我们认为这可能是 LiNbO_3 基片本身有一定的取向性,随着大量锂离子的外扩散,使得其取向性也发生改变所致.

由上可见,扩镁 LiNbO_3 表层富 MgO 层的结晶特性与体内锂离子的外扩散确实有很大的关系.同时还可以发现表面的 MgO 膜层具有一定的抑制体内锂离子外扩散的作用.为了进一步揭示这一富 MgO 层的特性,下面又利用 GIXRD 对这一富 MgO 层进行分析表征.

4 GIXRD 的结果与讨论

GIXRD 被广泛地用于薄膜表层特性的分析^[3-6],图 2 为这一方法的原理示意图,它是通过固定某掠入 X 射线的入射角 α ,而作 2θ 扫描.所以只要改变不同的入射角 α ,就可得到对应不同深度的一组信息,以表征样品表层的特性.



图 2 GIXRD 的原理图

图 3 为图 1 中样品 LN-15 2θ 角在 30° — 65° 之间的 GIXRD 测试结果.测试条件为电压为 44 kV,电流为 150 mA,步进为 0.02° ,寻峰速度为 $4^\circ/\text{min}$,掠入 X 射线入射角 α 从 1° — 15° ,其中从 1° — 10° 以 0.5° 的间隔递增,从 10° — 15° 以 1° 的间隔递增,总共 24 条衍射线.图 3 中从下往上表示 α 从 1° 到 15° 逐渐增大,箭头表示 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 的衍射峰组,最左边的一组衍射峰表示 LiNbO_3 基底的衍射峰,其余为 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的衍射峰组.

从图 3 中可以得到以下两个实验结果:1)扩镁样品 LN-15 在 $2\theta = 33^\circ$ 左右的 LiNbO_3

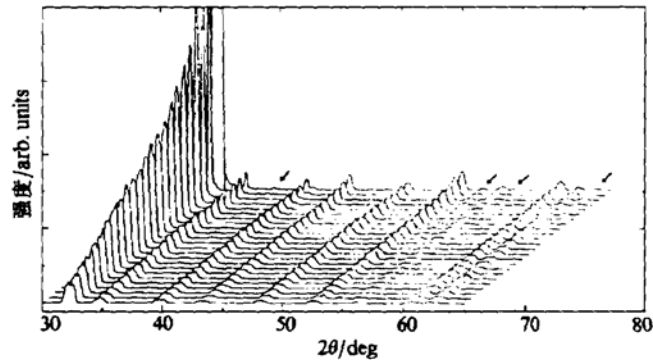


图3 样品 LN-15 的 GIXRD 结果

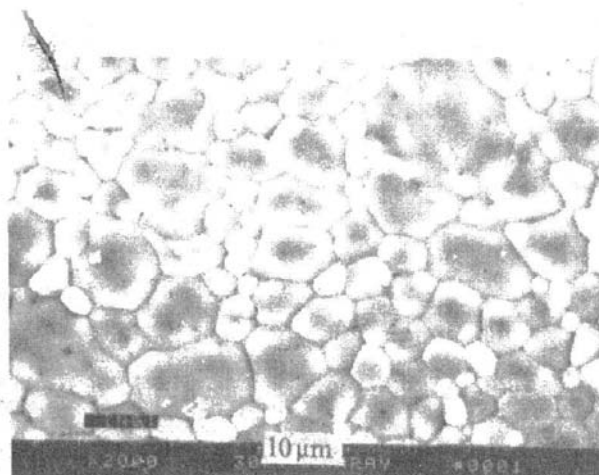
的衍射峰随掠射角的减小其峰强逐渐降低. 这是容易理解的, 因为掠射角越小, 则反映的越是表层的信息, 而在越是表层的富 MgO 层里由于 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的存在, 使得 LiNbO_3 被掩盖, 致使其衍射峰强减弱, 甚至消失; 2) 随着掠射角的减小, $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 的衍射峰逐渐消失(图 3 中箭头所示), 而 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的衍射峰强基本不变, 也不消失. 这些事实表明 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 出现在富 MgO 层的内表层, 而 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 在整个富 MgO 层形成一均匀层. 同时也说明了随着镁离子内扩散的进行, LiNbO_3 体内锂离子外扩散到表层富 MgO 层, 首先形成 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 化合物, 并随着锂离子的外扩散, 使得体内有足够的铌参与形成一均匀层的 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 化合物, 然后 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 作为真正的扩散源进行镁离子内扩散. 这些结果再次证实了 LiNbO_3 体内锂离子的外扩散对富 MgO 层的结晶特性的影响.

5 SEM 的结果与讨论

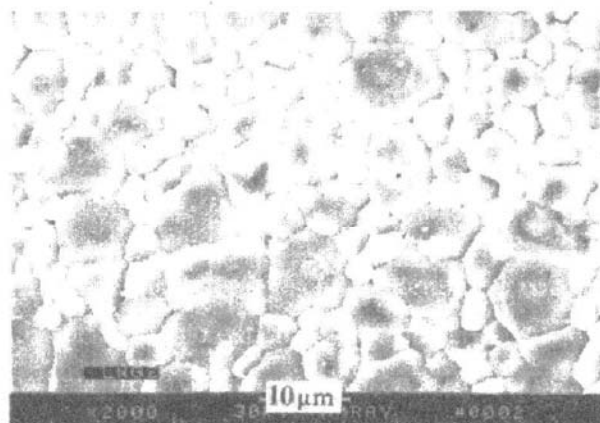
在 XRD 和 GIXRD 的实验结果分析中, 指出在富 MgO 层首先形成 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 化合物, 然后这些化合物作为镁离子内扩散的真正扩散源进行镁离子内扩散, 随着镁离子内扩散的完全, 又出现了 LiNb_3O_8 物相结构, 而且指出富 MgO 层的这些结晶特性与 LiNbO_3 体内锂离子的外扩散有很大的关系. 为了进一步证实这些结论, 又对扩镁 LiNbO_3 样品表面进行了 SEM 观察. 图 4 即为图 1 扩镁样品 LiNbO_3 表面的 SEM 结果.

由图 4(a) 可见, 扩散时间短时, 扩镁样品表面已呈现出清晰的多晶形貌, 这和图 1 该样品的 XRD 结果一致, 即显示出具有 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 结构的衍射峰. 只要仔细观察, 从图 4(a) 中还可发现, 在一个大颗粒中间或一些小颗粒与小颗粒之间, 具有明显的小孔洞, 但对于扩散时间长一些的样品 LN-20(图 4(b)), 这些颗粒间的小孔洞已不明显, 甚至已消失. 这说明这些小孔洞可能是由于晶粒的二次生长所致. 随着扩散时间的进一步延长(图 4(c)), 富 MgO 层的表面相 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 已开始分解, 像图 4(a) 和 (b) 中完好的形貌已消失, 但同时出现了很多比较大的孔洞. 这一结果显然和图 1 中的样品 LN-25 的 XRD 结果一致, 因为图 1 中的样品 LN-25 已表明 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 化合物的衍射峰已消失, 取而代之的则是出现了 LiNb_3O_8 的物相结构. 从

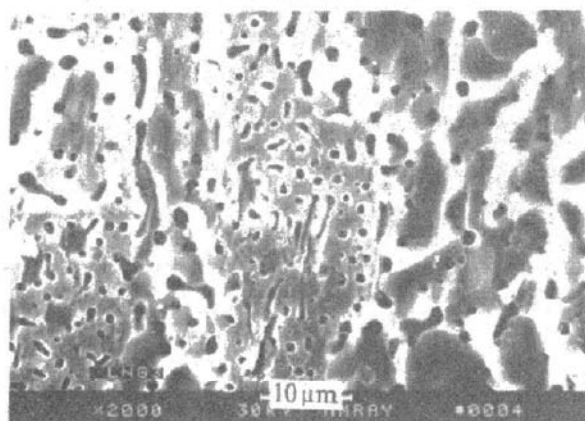
LiNbO_3 到 LiNb_3O_8 明显地是缺锂(Li_2O)所致, 所以图 4(c) 中的孔洞很可能是由于体内锂离子的外扩散并脱离出表面所引起的. 当扩散时间为 30 h 时(图 4(d)), 表面相已接近分解完. 这些实验事实进一步证明 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 以及 LiNb_3O_8 的出现与体内锂离子的外扩散是相关的.



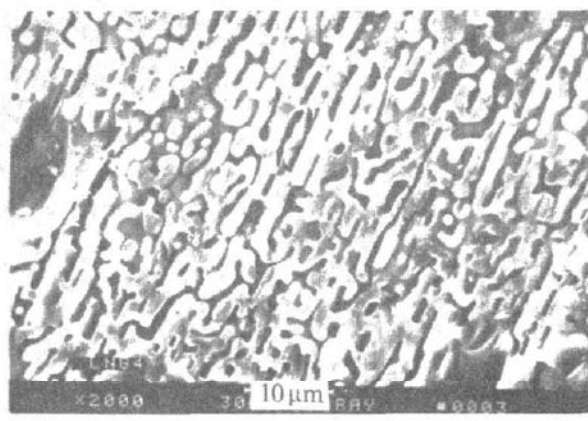
(a) LN-15 样品



(b) LN-20 样品



(c) LN-25 样品



(d) LN-30 样品

图 4 扩镁样品 LiNbO_3 表面的 SEM 形貌

6 结 论

为了探索锂离子的外扩散对扩镁 LiNbO_3 单晶表面富 MgO 层的结晶特性的影响, 本文采取镁离子内扩散直接在空气中进行而不在富 Li_2O 气氛中进行. 通过利用 XRD, GIXRD 和 SEM 表明在镁离子内扩散初期首先在表面富 MgO 层形成 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的化合物, 直至形成一均匀层, 然后它们作为镁离子内扩散的真正扩散源进行镁离子内扩散, 随着镁离子内扩散的完全, 锂离子的不断外扩散, 使得扩镁表层缺锂而出现 LiNb_3O_8 的物相结构. 这些结果表明体内锂离子的外扩散对富 MgO 层的 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的形成以及 LiNb_3O_8 物相结构的出现均有直接的关系.

- [1] 阙文修、姚熹, 物理学报, **44**(1995), 606.
- [2] 阙文修、姚熹, 物理学报, **44**(1995), 614.
- [3] M. F. Doemer and S. Brennan, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 126.
- [4] T. Takayama and Y. Mastumoto, *Adv. X-Ray Annl.*, **33**(1990), 109.
- [5] T. C. Huang, *Adv. X-Ray Annl.*, **33**(1990), 91.
- [6] M. C. Jiang and T. B. Wu, *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 1897.

INFLUENCE OF LITHIUM - ION OUTDIFFUSION ON THE CRYSTALLINITY OF MAGNESIUM DIFFUSED LITHIUM NIOBATE SURFACE LAYER

QUE WEN-XIU YAO XI

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

(Received 23 January 1995; revised manuscript received 23 May 1995)

ABSTRACT

With the conventional X-ray diffraction and grazing-incidence X-ray diffraction. We have investigated the MgO-rich layer characteristics in the magnesium diffused lithium niobate single crystal, when the magnesium-ion indiffusion process in the layer is carried out in atmosphere. It is found that the MgO-rich layer exhibits the crystal structure of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, when indiffusion time for magnesium-ion is short. these aspects indicate that $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ is in the subsurface layer of MgO-rich layer and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ forms an uniform layer in the MgO-rich layer. When further increasing diffusion time the lithium-ion outdiffusion from the bulk of lithium niobate become prominent and $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ and $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ compounds disappear in succession, and LiNb_3O_8 compound structure appears consequentially. It is observed by scanning electron microscopy that the surface of magnesium diffused lithium niobate indicates a multicrystal structure, the decomposing and disappearing processes of these surface layer compounds are also revealed

PACC: 6110