

掺镁铌酸锂晶体结构的研究

汪 进¹⁾ 杨 昆²⁾ 金 焯¹⁾

¹⁾(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

²⁾(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

(1998 年 4 月 6 日收到; 1998 年 9 月 10 日收到修改稿)

通过 $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ (6.7 mol/kg) 晶体在常温和低温下的喇曼光谱分析, 研究了掺 Mg^{2+} 后晶体结构的变化情况. 研究表明, 常温下晶格略有畸变, 个别的散射峰有耦合现象存在, 随温度降低, 耦合逐渐减少, 但掺 Mg^{2+} 后晶格基本结构并无变化.

PACC: 6170R; 6170T; 6150C; 8110F

1 引 言

铌酸锂 (LiNbO_3) 晶体具有良好的电光性和非线性光学性能, 广泛应用于各种光学器件中. 在较高功率密度激光的辐射下, LiNbO_3 晶体易于产生光折变, 光折变使激光束波前发生畸变, 严重影响了光学器件的性能. 造成 LiNbO_3 晶体光折变的原因是由于存在 Fe 离子^[1]. 高浓度掺 Mg^{2+} (74.6 mol/kg MgO) 可大大增强 LiNbO_3 晶体抗光折变能力, 比同成分的 LiNbO_3 大两个数量级以上^[2], 这是目前最有效的提高 LiNbO_3 晶体抗光折变的方法. 这从应用角度使对 LiNbO_3 晶体的研究深入了一步. 因此进一步研究掺高浓度 Mg^{2+} 后 LiNbO_3 晶体结构的变化是很有必要的.

本文研究了 $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ 晶体 (掺 Mg^{2+} 浓度达 6.7 mol/kg) 在常温 (图中 298 K 时) 和低温下的喇曼光谱, 并与纯 LiNbO_3 晶体的喇曼光谱相比较, 发现掺 Mg^{2+} 后变化不大. 散射峰基本没有频移, 但常温下两低频 A_1 模有耦合产生, 低温下耦合消失, 峰宽又变窄. 这说明 Mg^{2+} 置换当量的 Li^+ 后, 晶体的对称结构不变. LiNbO_3 晶体较强的 A_1 模和 E 模的喇曼光谱主要是由氧八面体 (NbO_6) 的特征振动决定的.

2 实验与结果

2.1 晶体结构及振动模式

室温下 LiNbO_3 晶体处于铁电相, 结构属于三角晶系. 其空间群为 $R3C$ (C_3^6), 点群为 C_3v . 每个单胞含有两个分子, 共 10 个原子. 按对称群进行晶格振动分析, 可知其振动模式分类情况为 $4A_1 + 9E + 5A_2$ ^[3], 其中 A_1 与 E 类模式为喇曼与红外活性模式, 而 A_2 类模式则既非红外亦非喇曼活性模.

2.2 室温下 $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ (6.7 mol/kg) 喇曼谱特点

实验测试使用的装置是 SPEX1403 型喇曼光谱仪, 性能好且配有微机系统. 所研究的样品晶体 $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ 尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 掺 Mg^{2+} 浓度为 6.7 mol/kg.

图 1 和图 2 分别给出了 $x(zz)y$ 配置下 $A_1(\text{TO})$ 模与 $x(zy)z$ 配置下的 $E(\text{TO})$ 模在室温和降温过程中的喇曼光谱测量结果. 谱图中 298 K 时为室温态, 其余为低温态. 由图 1 可见, 与纯 LiNbO_3 晶体喇曼光谱相比较, 两个低频波数 A_1 模的散射峰发生重叠, 难以分辨, 但从峰的轮廓上仍可看出这是两个波数峰耦合的结果. 由此反映出由于大量地掺杂了 Mg^{2+} 进入 LiNbO_3 晶格, 造成晶格畸变, 增强了模式间的非谐相互作用, 使两低频 A_1 模耦合增强, 因此散射峰有重叠发生. 而其它 A_1 模的散射峰未见明显变化. 由图 2 看到, 有 8 个 E 模的散射峰, 与群论分析结果相比较, 缺一个散射峰, 即 $\Delta\nu = 630\text{ cm}^{-1}$ 峰^[4]. 室温下掺 Mg^{2+} 的 LiNbO_3 晶体的喇曼光谱中 A_1 模波数为 $258, 334, 614\text{ cm}^{-1}$, E 模波数为 $155, 236, 265, 325, 371, 431, 582$ 和 890 cm^{-1} . 掺 Mg^{2+} 至 6.7 mol% 时, $A_1(\text{TO})$ 的 277 cm^{-1} 振动就难以辨认. 那么究竟是波数逐渐向 258 cm^{-1} 靠拢呢, 还是波数未变而只是其它原因的影响, 这个问题需要进一步研究低温下的喇曼光谱进行解释.

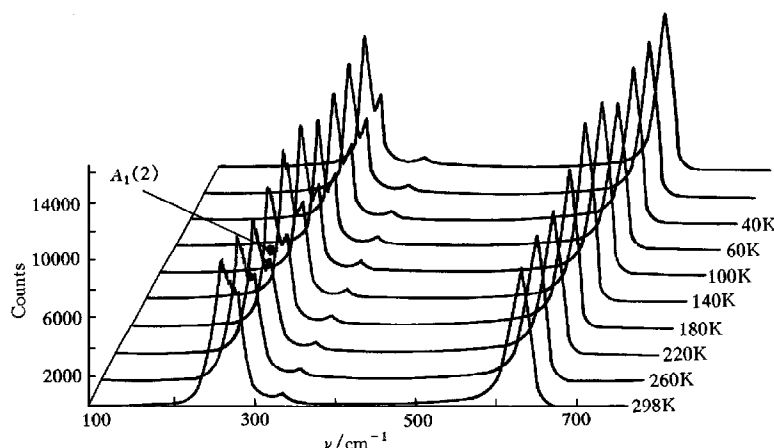


图 1 $x(zz)y$ 配置下的 $A_1(\text{TO})$ 模在降温过程中的喇曼光谱

2.3 低温下 $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ 晶体的喇曼光谱

我们得到了掺 Mg^{2+} 的 LiNbO_3 晶体 $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ 在低温下的喇曼光谱, 如图 1 和图 2 所示. 从图 1 中可以看到, 随着温度的降低, 两低频 $A_1(\text{TO})$ 散射峰的耦合现象逐渐减少, 到 260 K 时已经能够较清楚地再现实 $A_1(2)$ 的散射峰. 温度进一步降低, 此两峰分得更开. 这反映出模式间的非谐相互作用随着温度的降低而减弱. 实际上峰值波数并未发生频移.

从图 2 中看到, 在降温过程中 $E^{(8)}$ 模的散射峰强度逐渐增强.

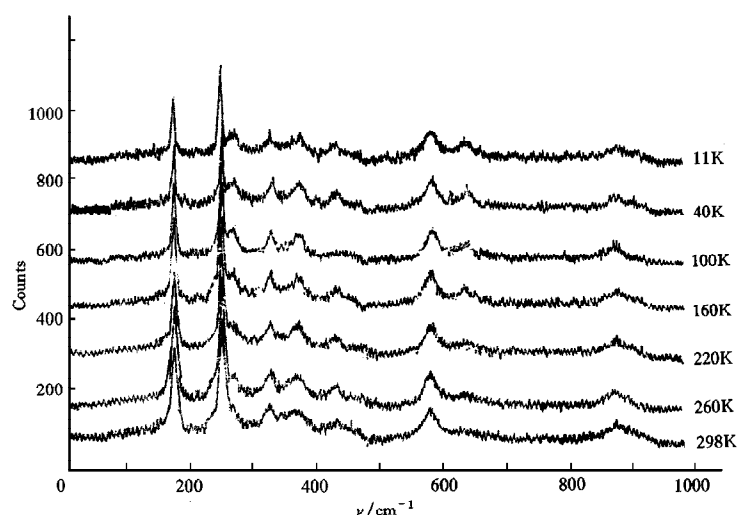


图2 在 $x(z)y$ 配置下的 $E(\text{TO})$ 模在降温过程中的喇曼光谱

3 结 语

综上所述, 掺 Mg^{2+} 6.7 mol/kg 的 LiNbO_3 晶体, 无论是室温还是低温下的喇曼谱表现的振动模式, 都基本上没有变化. 11 K 时喇曼光谱 $A_1(\text{TO})$ 模峰值波数为 258, 277, 339, 620 cm^{-1} , $E(\text{TO})$ 模峰值波数为 157, 240, 269, 328, 374, 435, 589, 638 和 897 cm^{-1} . 与常温下的峰值波数对照, 基本没有变化. 由于降温过程中散射峰强度逐渐增强, 11 K 时 $E(\text{TO})$ 模波数为 638 cm^{-1} 的散射峰也明显地显现出来. 这说明 Mg^{2+} 取代 Li^+ 后晶格结构没有变化. LiNbO_3 晶体中较强 $A_1(\text{TO})$ 振动模式和 $E(\text{TO})$ 振动模式主要是由氧八面体(NbO_3)特征基团决定的^[5], 掺杂对比影响不大. 但当掺入 MgO 量高于 4.6 mol/kg 时, Mg^{2+} 全部置换 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 后, 进一步占据 Li 位, Mg^{2+} 与 OH^- 作用, 使室温下晶格略有畸变, 使个别的低频振动模式间产生耦合, 低温时这种耦合也减弱.

[1] M. G. Clark, F. J. Disalvo, *J. Chem. Phys.*, **59**(1973), 6209.

[2] G. G. Zhong, J. Jian, Z. K. Wu, Proceedings of 11th International Quantum Electronics Conference IEEE Cat., No. 80, CH1561-0, OCA, Washington. D. C. (1980), p. 361.

[3] R. F. Schaufle, H. J. Weber, *Phys. Rev.*, **152**(1966), 705.

[4] A. Boudon, J. Sapriel, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 61.

[5] Li Minghua, Zhao Yequan *et al.*, *Chin. Science Bulletin*, **38**(1993), 563.

A STUDY ON THE STRUCTURE OF THE CRYSTAL $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$

WANG JIN¹⁾ YANG KUN²⁾ JIN CHAN¹⁾

¹⁾ (*Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

²⁾ (*Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

(Received 6 April 1998; revised manuscript received 10 September 1998)

ABSTRACT

We have investigated the structure of the crystal $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ at both low temperature and room temperature. The results showed that the crystal structure had changed little after doping of Mg^{2+} . At room temperature the lattice showed distorted a little, which caused the appearance of overlapping of some individual scattering peaks. As the temperature decreased, the overlapping reduced gradually.

PACC: 6170R; 6170T; 6150C; 8110F