

化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体的畴结构及完整性研究孙敦陆<sup>1,2,3</sup>, 杭寅<sup>2,3</sup>, 张连瀚<sup>1,2,3</sup>, 钱小波<sup>2,3</sup>, 李世峰<sup>3</sup>,  
徐军<sup>2</sup>, 罗国珍<sup>4</sup>, 祝世宁<sup>4</sup>, 朱永元<sup>4</sup>, 周圣明<sup>5</sup>(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031; 2. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201821;  
3. 上光富晶光电材料有限公司, 昆山 215316; 4. 南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093; 5. 安徽大学物理系, 合肥 230031)

**摘要:** 本文对用助熔剂提拉法生长的两种化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体进行了测试分析, 并与同成分  $\text{LiNbO}_3$  晶体相比较。通过差热分析和 X 射线粉末衍射测试, 得出随着晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量的增加, 其居里温度变高, 晶格常数变小。用酸腐蚀晶体, 通过直接观察和金相照片, 分析其畴结构, 得出 SLN11 是单畴生长, 首次观察到 SLN19 晶体在 Z 切面上出现了三块面积较大的对称反畴区, 将其称为区域性单畴。另外, 还对晶体在 (001) 方向抛光面的不同位置测量了其回摆曲线, 得到了其中 SLN19 晶体有着较完整的结晶面。期望通过改变生长参数, 长出完全单畴且更加接近化学计量比的  $\text{LiNbO}_3$  晶体。

**关键词:** 居里温度; 晶格常数; 区域性单畴; 回摆曲线

中图分类号: O782.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2002)04-0387-05

Study on Domain Structure and Integrality of  
the Near-stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  CrystalSUN Dun-lu<sup>1,2,3</sup>, HANG Yin<sup>2,3</sup>, ZHANG Lian-han<sup>1,2,3</sup>, QIAN Xiao-bo<sup>2,3</sup>, LI Shi-feng<sup>3</sup>,  
XU Jun<sup>2</sup>, LUO Guo-zhen<sup>4</sup>, ZHU Shi-ning<sup>4</sup>, ZHU Yong-yuan<sup>4</sup>, ZHOU Sheng-ming<sup>5</sup>

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201821, China;

3. Shangguang Fujing Optoelectronic Material Co., Ltd., Kunshan 215316, China;

4. State Key Laboratory of Solid Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

5. Department of Physics, Anhui University, Hefei 230031, China)

(Received 27 April 2002)

**Abstract:** Two kinds of near-stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown with flux pulling method were measured and analyzed in this paper. We compared the crystals with congruent one. The Curie temperature is increased and lattice constant is decreased when the  $\text{Li}_2\text{O}$  content in the crystal is close to 50mol%. The domain structure was observed by naked eye and microphotography after the crystals were etched with acid. It was found that the SLN11 crystal was grown with single domain. SLN19 crystal appeared as a large and symmetric opposite domain on (001) cut plane. A growth with regional single domain was named. In addition, the swing curve was measured along (001) polishing plane on different positions. The results showed that the SLN19 crystal has a more perfect crystalloplane than the SLN11 crystal. Careful adjustments of growth parameters are required in order to get high quality stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  crystals.

**Key words:** Curie temperature; lattice constant; regional single domain; swing curve

收稿日期: 2002-04-27

作者简介: 孙敦陆(1972-), 男, 安徽省人, 硕士研究生。

## 1 引言

$\text{LiNbO}_3$  晶体是一种优良的多功能材料,具有很高的应用价值,主要用于制作各种不同功能器件。目前商业上使用的主要是同成分  $\text{LiNbO}_3$  晶体,然而近十多年来,科学研究发现化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体由于晶格完整,它的许多改进的物理参数有利于提高现有器件的性能,并很有可能开拓新的应用领域。因此,化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体是目前功能晶体材料研究的一个热点。

本文目的在于通过对近化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体的测试分析,揭示和验证晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与居里温度、晶格常数、结晶面完整性的关系,观察和分析晶体中畴结构的变化。

## 2 差热分析(DTA)和 X 射线粉末衍射(XRD)测试

采用助熔剂提拉法生长的两种化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体<sup>[1]</sup>,其中在掺入 11mol%  $\text{K}_2\text{O}$  熔体中生长出的近化学计量比晶体在本文中简称 SLN11,在掺入 19mol%  $\text{K}_2\text{O}$  熔体中生长出的近化学计量比晶体简称 SLN19,同成分  $\text{LiNbO}_3$  晶体简称 CLN。 $\text{LiNbO}_3$  晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量非常敏感地影响着晶体的许多物理性能,因而测量晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量也是很关键的,目前能够表征的方法很多,在文献[1]中已用测紫外吸收边和  $\text{OH}^-$  红外吸收谱两种光学方法分别定量和定性估计出了两种化学计量比晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  已达到 49.6mol% 和 49.9mol%。本文在讨论差热分析和粉末衍射结果的同时,利用经验公式再次计算晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量。

将生长的晶体头部和尾部切下,取适量研磨成 100~300 目筛的粒度,用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作参比物,在 CRY-2 型差热分析仪上测其差热升降温曲线,用外推法<sup>[2]</sup>确定晶体的居里温度点,如表 1。用日本产的 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪,将分辨率调为  $0.02^\circ$ ,分别测量粉末衍射谱。如图 1 所示。选择衍射角  $2\theta$  大于  $85^\circ$  的晶向对应的数据,根据六方晶系的晶格常数计算公式得到晶格常数  $a$ 、 $c$  值,利用  $V = (a^2c/2) * \cos 30^\circ$  算出晶胞体积,如表 1。

Table 1 The comparison of two kinds of methods

Li/Nb melt	$\text{K}_2\text{O}$ (mol%)	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$V(\text{nm}^3)$	${}^1C_{\text{Li}}$ (mol%) crystal	Curie temperature ( $^\circ\text{C}$ )	${}^2C_{\text{Li}}$ (mol%) crystal	Estimated $C_{\text{Li}}$ (mol%) crystal
48.6:51.4		0.51508	1.38709	0.3186925	47.79	1146	48.57	$48.6 \pm 0.1$
48.6:51.4	11	0.51486	1.38593	0.3181540	49.42	1190.6	49.70	$49.6 \pm 0.1$
50:50	19	0.51475	1.38576	0.3179791	49.94	1215	50.32	$49.9 \pm 0.1$

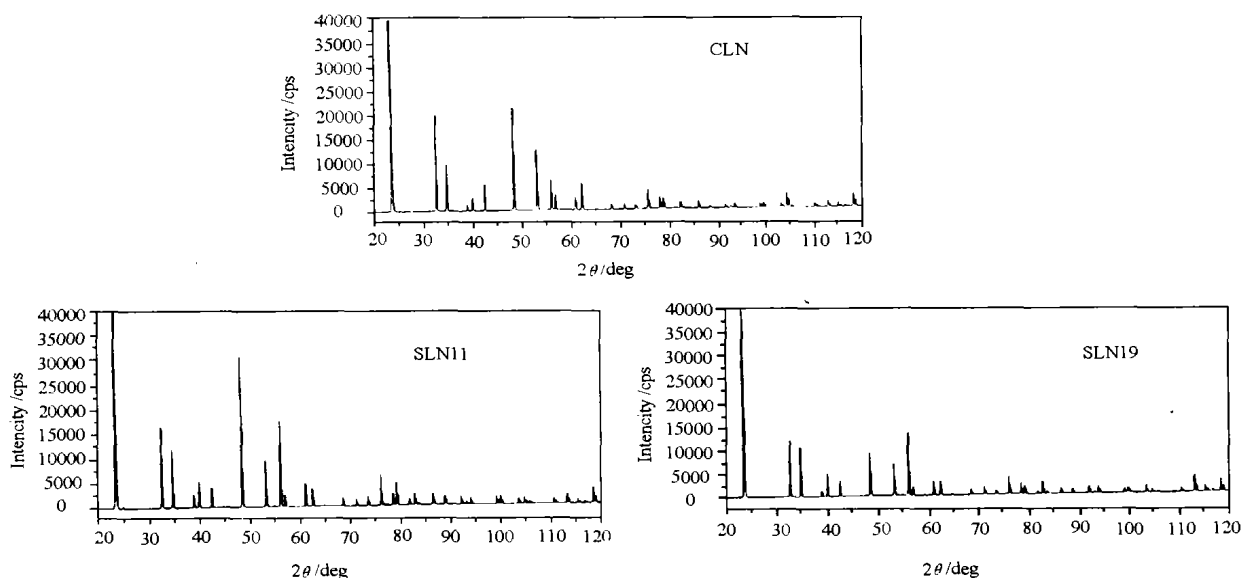


Fig. 1 The X-ray powder diffraction spectrum of CLN, SLN11 and SLN19 crystals

CLN、SLN11、SLN19 三种晶体的居里点分别为  $1146^\circ\text{C}$ 、 $1190.6^\circ\text{C}$ 、 $1215^\circ\text{C}$ , 关系为  $T_{\text{CLN}} < T_{\text{SLN11}} < T_{\text{SLN19}}$ 。晶胞体积关系为  $V_{\text{CLN}} > V_{\text{SLN11}} > V_{\text{SLN19}}$ 。分析原因是由于同成分  $\text{LiNbO}_3$  晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量为  $48.6\text{mol}\%$ , 晶体中 Li 的缺乏导致了反位  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  缺陷和阳离子空位, 而在化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量接近  $50\text{mol}\%$ , 缺陷较少, 晶格较完整, 因而化学计量比晶体中, 随着  $\text{Li}_2\text{O}$  含量的增加, 晶体的居里温度点也随之升高, 晶格常数  $a$ 、 $c$  分别减小, 晶胞体积随之减少。

利用居里温度和晶胞体积值, 根据经验公式(1)<sup>[3]</sup>、(2)<sup>[4]</sup>可分别计算出晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量, 结果如表 1 所示。

$$C_{\text{Li}} = 0.02546T_c + 19.39 \quad (1)$$

$$C_{\text{Li}} = 50\% - (V - 317.961) / 0.3315 \quad (2)$$

从表 1 可看出, 两种测量方法的结果存在一定的误差, 这是由于测试仪器、环境、样品及数据处理等诸方面因素造成的, 这两种非光学方法与文献[1]中的光学方法相比, 精确度要差一些, 因为通过衍射角计算晶格常数时, 其数据处理误差较大, 而居里温度计算公式只有当  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量在  $47 \sim 49.8\text{mol}\%$  范围内时, 计算结果才比较准确。另外, DTA 和 XRD 测试对样品还具有破坏性。因此我们在表征化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体中  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量时一般应采用测紫外吸收边的方法。

### 3 畴结构研究

将 CLN(未极化)、CLN(已极化)、SLN11(未极化)、SLN19(未极化)四种沿(001)方向生长的晶体, 垂直于生长方向切割、双面抛光成厚度为  $1\text{mm}$  左右的样品。值得一提的是, SLN19 样品的表面抛光后在中央出现一个三角图形, 在 TKC621EG 型金相显微镜下观察并拍下照片如图 2 所示, 与文献[5]报道是一致的, 三角形周围分布许多小的六边形, 其它三种晶体的表面则看不到这种图形。选择 SLN19 晶体表面几个不同位置测试其  $\text{OH}^-$  红外谱, 曲线基本上是重合的, 这表明晶体表面  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量几乎是均匀的。

将样品放入盛有  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:2$ (体积比)的混合溶液的铂金坩埚内<sup>[6]</sup>, 煮沸二十分钟后, 取出洗净先用肉眼观察, CLN(未极化)两面无明显差别, CLN(极化)和 SLN11(未极化)一面光滑, 一面粗糙。SLN19 晶体在三个对称方向则出现光滑与粗糙的界面, 如图 3。因  $\text{LiNbO}_3$  晶体的酸腐蚀速度负畴面比正畴面快, 因此正畴表面光滑, 负畴表面粗糙, 可直接用肉眼判定正负畴面。在金相显微镜下观察, CLN(未极化)两面的腐蚀坑是杂乱无章分布的, 正畴和负畴在面上的分布无规律, 即为多畴结构, 如图 4(a)。CLN(极化)和 SLN11 的三角形腐蚀坑朝一个方向整齐地排列, 即单畴结构, 如图 4(b)、(c)。SLN19 中间区域的负畴面与另外三个沿结晶棱线对称方向负畴面的三角形腐蚀坑也整齐地排列, 且畴密度比 CLN 和 SLN11 都较小, 如图 4(d), 也为单畴结构, 交界面两侧分别为正负单畴, 此现象未见其它文献有过报道, 我们将其称为区域性单畴, 选择其中单畴部分, 则生长过后无需象 CLN 那样极化, 这样就避免了象同成分  $\text{LiNbO}_3$  晶体在生长过程后需高温极化处理而可能给晶体造成开裂和带来散射中心<sup>[7]</sup>。

产生区域性单畴可能是由于我们的 SLN19 晶体是较大的凸界面生长, 使微小杂质和包含物在棱线附近的聚集, 导致界面形态不稳定, 到一定程度, 引起了周围区域畴反转, 而我们的 SLN11 晶体由于是平界面生长, 所以是单畴。因此, 区域性单畴应当与生长参数有密切的关系, 关于其实际产生机理, 还有待进一步研究探索。如果晶体中单畴部分的尺寸大小不能满足实际制作器件的需要, 则晶体仍需极化, 所以区域性单畴是不利因素, 通过细心调节生长参数, 期望消除这些影响。



Fig.2 The big triangle and small hexagon on the (001) direction of SLN19 crystal (magnification: about  $80\times$ )



Fig. 3 The regional domain reversal on the Z cut plane of SLN19 crystal (magnification: about 12 × , 80 × , 80 × and 80 ×)



Fig. 4 Etching figures on the z face of four LiNbO<sub>3</sub> crystals(magnification: about 200 × )  
(a)CLN(unpoled), (b)CLN(poled), (c)SLN11(unpoled), (d)SLN19(unpoled)

#### 4 结晶面的完整性研究

为了测定晶体的结晶面是否存在弯曲等缺陷,将三种晶体沿(001)方向切割,并通过化学抛光成 1mm 厚的样品,将 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪的分辩率调为 0.001°,测晶体回摆曲线,在每一样品上选择三个不同的位置测量,曲线如图 5 所示。

分析曲线可得到,CLN 的半宽度平均为 1.24',SLN11 半宽度平均为 1.18',三个位置曲线形状有一定差别,主峰旁边有小峰存在,表明结晶面不够完整,可能存在应力或孪晶缺陷。SLN19 的半宽度平均为 0.48',

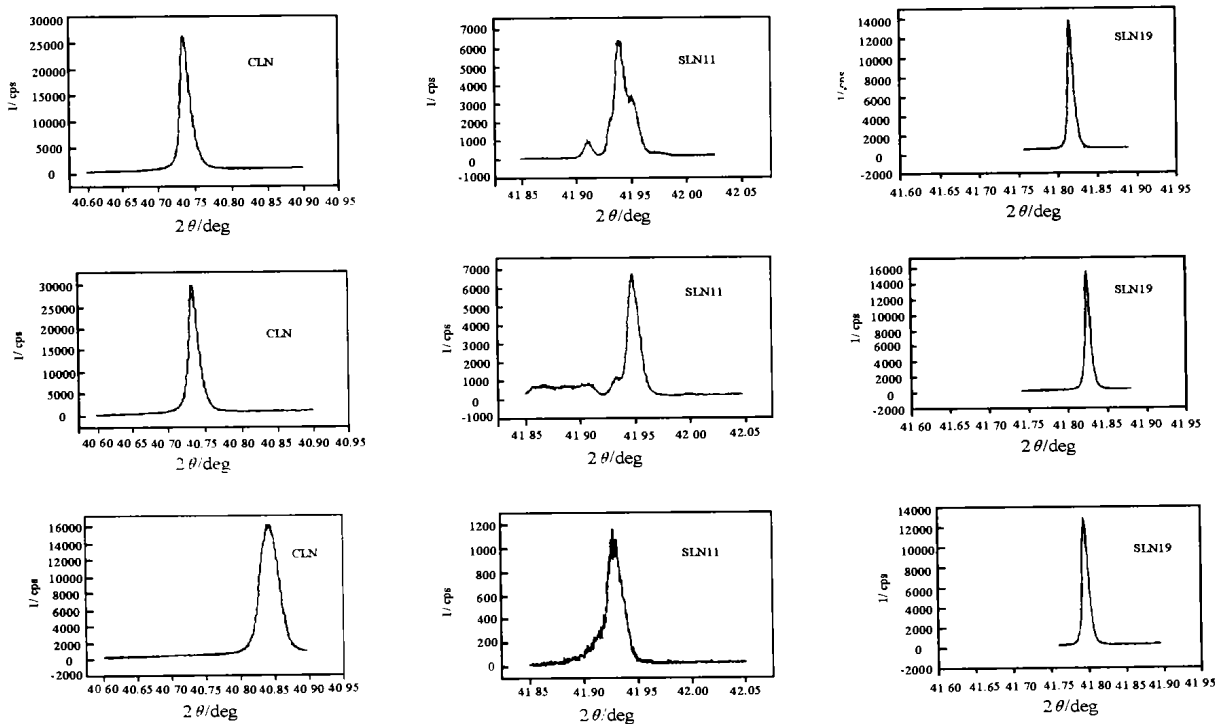


Fig. 5 The swing curves of CLN,SLN11 and SLN19 crystal's (001) plane on three different positions

三个位置曲线形状基本上相同,且非常对称。三者半宽度关系为 CLN > SLN11 > SLN19,其中 SLN19 的半宽度只有 CLN 半宽度的约三分之一,这表明由于 SLN19 晶体 [Li]:[Nb] 更接近化学计量 1:1,则反位 Nb<sub>Li</sub> 缺陷和阳离子空位大大减少,所以其结晶面完整性相对 CLN 和 SLN11 更好。

## 5 结 论

通过 DTA、XRD 测试结果表明,随着晶体中 [Li]/[Nb] 接近 1,其居里温度升高、晶格常数变小。经化学腐蚀观察得出 SLN11 为单畴生长,SLN19 晶体出现反畴区,表明是区域性单畴生长。X 射线回摆曲线表明,SLN19 的结晶面完整性较好。下一步研究方向将朝着通过细心改变生长参数,采用合适的温度梯度和生长速度,维持固-液界面合理的热输运和减少杂质影响等,尽量平界面生长,期望生长出大尺寸、完全单畴且更加接近化学计量比的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体。

## 参 考 文 献

- 1 孙敦陆,杭寅,张连瀚,罗国珍,祝世宁等.助熔剂提拉法生长化学计量比 LiNbO<sub>3</sub> 晶体.人工晶体学报,2002,21:(3):314-317
- 2 杨尚如等.无机非金属材料检测方法.武汉:武汉工业大学出版社,1989,202
- 3 Wohlecke M,Corradi G,Betzler K. Optical Methods to Characterize the Composition and Homogeneity of Lithium Niobate Single Crystal. *Appl. Phys.*, 1996, **B63**(4):323-330
- 4 Malovichko G, Cerclier O, et al. Lattice Constants of K- and Mg-doped LiNbO<sub>3</sub> Comparison with Nonstoichiometric Lithium Niobate. *J. Phys. Solids.*, 1995, **56**(9):1285-1289
- 5 Grisard A, Lattier E, Polgar K, Peter A. Low Electric Field Periodic Poling of Thick Stoichiometric Lithium Niobate. *Electronics Letters.*, 2000, **36**(12):1043-1044
- 6 Evlauova N F, Naumova I I, Chaplina T O, Blokhin S A, Lavrishchev S V. Periodically Poled Y:LiNbO<sub>3</sub> Single Crystal: Impurity Distribution and Domain Wall Location. *J. crystal growth*, 2001, **223**:156-160
- 7 Furukawa Y, Kitamura K, et al. The Correlation of MgO-doped Near-stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> Composition to the Defect Structure. *J. Crystal Growth.*, 2000, **211**:230-236