

多功能 光电材料

——铌酸锂晶体

孔勇发 许京军 张光寅 编著
刘思敏 陆 猗



多功能光电材料

——铌酸锂晶体

孔勇发 许京军
张光寅 刘思敏 陆 猗 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统地论述了铈酸锂的结构及其物理性能,尤其是光电性能,并阐述了近年来铈酸锂晶体在畴结构、掺杂工程及近化学计量比等方面的最新科研成果。

本书可作为材料学、物理学及化学相关专业的高年级本科生或研究生的教学用书,也可供有关领域的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

多功能光电材料:铈酸锂晶体/孔勇发等编著. —北京:科学出版社, 2005

ISBN 7-03-013660-8

I. 多…II. 孔…III. 电光晶体 IV. O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 065811 号

责任编辑:鄢德平 贾瑞娜/责任校对:张 琪

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2005 年 1 月第一次印刷 印张: 19 1/2

印数: 1—2 500 字数: 370 000

定价: 46.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

自 1965 年 Ballman 等报道利用 Czochralski 技术成功地生长了铌酸锂(LiNbO_3)单晶,以及 1968 年 Lerner 等报道了大直径、同成分的铌酸锂晶体生长以来, LiNbO_3 晶体被广泛地研究和应用。由于铌酸锂晶体具有以下的特点:①优良的电光、双折射、非线性光学、声光、光弹、光折变、压电、热释电、铁电与光生伏打效应等物理特性;②机械性能稳定、耐高温、抗腐蚀;③易于生长大尺寸晶体、易加工、成本低;④实施不同掺杂后能呈现出各种各样的特殊性能,使之在声表面波滤波器、光波导、电光调制器、限制器、倍频转换、全息存储等方面有着广泛的应用,是一种如硅单晶一样不可多得的人工晶体。尤其是近年来,稀土掺杂工程、畴工程和近化学比晶体生长与后加工技术的完善使得有关 LiNbO_3 波导和体材料铌酸锂光电和光子学器件的功能和性能的研究急剧增加,使之有可能成为光通讯、军事对抗、光学数据存储、光陀螺仪、光学遥感、激光技术等领域中的关键元器件制作的光学“硅”材料。同时,由于集电光、声光、光弹、非线性、光折变及激光活性等物理效应于一身的罕见特性,铌酸锂晶体已成为人们研究非线性物理过程的模型晶体,很多非线性物理过程,都是以它为研究平台展开的。同时,考虑到近年来国内外在该领域的研究进展十分迅速以及该材料在信息领域的重要性,我们认为有必要撰写一部专门的参考书,为相关专业的研究人员和学生,系统地介绍该材料的结构、性质、效应及其应用等方面的知识,填补国内介绍该方向书籍的空白。

根据我们课题组 30 年来教授研究生课程的经验 and 在科学研究工作中的积累,结合国内外有关研究动态,我们撰写了此书。全书共分 12 章:第 1 章介绍了铌酸锂晶体的晶格结构、相图以及力学、热学的基本性质。第 2 章介绍了铌酸锂晶体的生长习性、生长技术、后处理工艺以及近期大尺寸晶体的进展。第 3 章全面介绍了铌酸锂晶体的缺陷结构及能谱,包括本征缺陷结构模型、掺杂离子及氢离子的缺陷结构模型、基本能级结构、 OH^- 吸收谱及拉曼光谱。第 4 章介绍了铌酸锂晶体畴结构的特点及其后处理工艺对畴结构的影响。第 5 章介绍了铌酸锂晶体的电学性质,诸如电导率、压电效应等,尤其是热电效应及其对晶体内电场的影响。第 6 章介绍了铌酸锂晶体的光学性质、电光效应及其相关的电光器件。第 7 章介绍了铌酸锂晶体的非线性光学性质,包括基本原理、非线性光学系数、二波耦合、三波耦合及光学参量放大等。第 8 章系统介绍了铌酸锂晶体的光折变效应,尤其就光折变全息存储实际应用中遇到的问题进行了全面的论述,本章的最后还涉及

了关于铌酸锂晶体紫外光折变的近期研究进展。第9章介绍了铌酸锂晶体的光学均匀性及其检测方法。在第10~12章分别介绍了铌酸锂晶体的畴、掺杂和近化学计量比三大工程,特别将国内外及我们近期的最新科研成果融入其中,有助于读者了解该领域的科研前沿动态。

本书第1、2、3、11、12章由孔勇发撰写,第4、5、9章由陆猗撰写,第6、7章由刘思敏撰写,第8章由许京军撰写,第10章由张光寅撰写。由孔勇发统编全稿,许京军审阅全书。

不少老师和研究生对本书的撰写提出了很好的建议和帮助,在此对他们给予本书编写工作的支持与帮助表示深切的谢意。

本书在写作和出版的过程中得到下列基金的支持:

1. 高性能光学存储材料的研究,国家重大基础研究计划(“973”)子课题(G1999033004);

2. 大尺寸、高均匀性近化学计量比铌酸锂晶体的生长与产业化技术,863计划(2001AA313020);

3. 铌酸锂晶体光子学基质平台的研究,教育部跨世纪优秀人才基金;

4. 近完美铌酸锂晶体及其电光性能的优化研究,国家自然科学基金(60108001);

5. 抗光损伤近化学计量比铌酸锂晶体与全光微结构研究,国家自然科学基金重大专项重点课题(90101022);

6. 光电器件用铌酸锂晶体,天津市重大科技攻关项目(003108911)。

在此,表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,加之时间仓促,书中难免存在不妥及错误之处,敬请读者批评指正。

作 者

2004年4月于南开园

目 录

前言

第 1 章 铌酸锂晶体的基本结构与性质	1
1.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系相图	1
1.1.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系相图概述	1
1.1.2 LiNbO_3 的同成分点	2
1.1.3 LiNbO_3 的单相区域	3
1.1.4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系不同相之间的转化	4
1.2 铌酸锂的晶格结构	5
1.2.1 基本晶格结构	5
1.2.2 原胞	7
1.2.3 基本晶面	8
1.3 铌酸锂晶体的基本物理性质	10
1.3.1 物理坐标系	10
1.3.2 基本力学性质	12
1.3.3 基本热学性质	14
参考文献	16
第 2 章 铌酸锂晶体的生长	18
2.1 铌酸锂晶体的生长特性	18
2.2 原料的合成及熔体的准备	22
2.3 最佳生长条件的选择	24
2.4 铌酸锂晶体的等径生长	28
2.4.1 影响晶体半径的因素	28
2.4.2 铌酸锂晶体生长中热场的作用	30
2.4.3 加热器功率波动对熔体高度及晶体半径的影响	31
2.5 高温退火与单畴化	33
2.6 导模法生长铌酸锂晶体	34
2.7 大尺寸光学级铌酸锂晶体的生长	35
参考文献	37
第 3 章 铌酸锂晶体的缺陷结构及能谱	39
3.1 铌酸锂晶体的本征缺陷结构	39
3.2 铌酸锂晶体的非本征缺陷结构	42
3.2.1 掺杂离子在铌酸锂晶格中的占位	42

3.2.2	掺镁、掺铈铌酸锂晶体的缺陷结构	43
3.2.3	掺铟、掺钽铌酸锂晶体的缺陷结构	46
3.2.4	共掺镁铌酸锂晶体中掺杂离子的占位	47
3.2.5	氢离子在铌酸锂晶格中的占位	49
3.3	铌酸锂晶体的能级结构	50
3.3.1	基本能带	50
3.3.2	负一价氧离子	52
3.3.3	小极化子和双极化子	52
3.3.4	氧空位	54
3.4	铌酸锂晶体的 OH^- 吸收谱	55
3.4.1	名义纯铌酸锂晶体的 OH^- 吸收谱	55
3.4.2	高掺杂铌酸锂晶体的 OH^- 吸收谱	57
3.4.3	共掺镁铌酸锂晶体的 OH^- 吸收谱	58
3.4.4	低掺杂铌酸锂晶体的 OH^- 吸收谱	59
3.5	铌酸锂晶体的拉曼光谱	60
3.5.1	基本理论	60
3.5.2	同成分铌酸锂晶体的拉曼光谱	62
3.5.3	近化学计量比铌酸锂晶体的拉曼光谱	64
3.5.4	掺杂对铌酸锂晶体拉曼光谱的影响	65
	参考文献	66
第4章	铌酸锂晶体的畴结构	70
4.1	铌酸锂晶体的铁电畴	70
4.2	铌酸锂晶体的选择腐蚀	71
4.3	铌酸锂晶体的原生畴结构	76
4.4	稳态畴结构的形成	79
4.5	铌酸锂晶体的再极化机理	81
4.6	晶体生长和退火过程中温度梯度对畴的影响	87
4.7	退火对晶体近表面畴结构的影响	89
	参考文献	93
第5章	铌酸锂晶体的电学性质	94
5.1	电导率	94
5.2	介电特性	99
5.2.1	热电效应	99
5.2.2	介电常数	100
5.2.3	压电效应和逆压电效应	101
5.3	铌酸锂晶体中的热扩散	103
5.4	铌酸锂晶体中的弛豫现象	106

5.5 铌酸锂晶体的热电场	108
5.6 铌酸锂的驻极体效应和弛豫极化	113
5.7 铌酸锂晶体的热电子发射	115
5.8 铌酸锂晶体的有效离子电荷和自发电矩	121
参考文献	125
第 6 章 铌酸锂晶体的光学和电光性质	126
6.1 一般光学性质	126
6.2 电光效应	129
6.2.1 Pockels 效应	130
6.2.2 Kerr 效应	130
6.3 各向异性介质的电光效应	131
6.3.1 Pockels 效应和 Kerr 效应	131
6.3.2 排序对称性	132
6.3.3 晶体对称性	133
6.4 电光器件	137
6.4.1 相位调制器	137
6.4.2 相位延迟器	140
6.4.3 光强调制器	141
6.4.4 光学隔离器	146
6.4.5 扫描器	147
参考文献	148
第 7 章 铌酸锂晶体的非线性光学性质	149
7.1 非线性光学原理	149
7.1.1 光学非线性的起因	149
7.1.2 二阶非线性光学	150
7.2 各向异性介质中的非线性光学系数	153
7.3 三波相互作用的耦合波方程	156
7.4 二次谐波发生	160
7.4.1 耦合波方程	160
7.4.2 相位匹配条件	162
7.4.3 相位匹配方法	163
7.4.4 LiNbO_3 晶体中的二次谐波发生	167
7.4.5 在周期极化 LiNbO_3 晶体中的准相位匹配(QPM)	169
7.5 光学参量放大与振荡	171
参考文献	172
第 8 章 铌酸锂晶体的光折变效应	173
8.1 光折变效应	173

8.2 光折变全息记录与光折变三维存储器	179
8.2.1 光折变体全息图的基本原理	179
8.2.2 光折变体全息存储技术的主要特点	179
8.2.3 光折变三维存储器的编码方式	180
8.2.4 光折变三维存储器的曝光技术	181
8.2.5 光折变三维存储器的固定技术	181
8.3 光折变光感应光散射	182
8.3.1 对称的各向同性扇形效应	182
8.3.2 对称的各向异性扇形效应	184
8.3.3 尺寸效应及扇形光散射的抑制方法	185
8.3.4 光爬行效应与 90° 散射光放大	186
8.3.5 双掺铌酸锂晶体的光致光散射光强阈值效应及其应用	187
8.4 紫外光折变非线性光学效应	195
8.4.1 掺杂铌酸锂晶体的紫外光折变特性	196
8.4.2 近化学配比掺镁铌酸锂晶体	197
8.4.3 掺杂铌酸锂晶体紫外光致光散射	198
参考文献	201
第 9 章 铌酸锂晶体的光学均匀性	204
9.1 铌酸锂晶体光学不均匀性的特点	204
9.2 铌酸锂晶体的电致光学不均匀性	207
9.3 掺杂和热处理对铌酸锂晶体光学均匀性的影响	213
9.4 铌酸锂晶体光学均匀性的检测方法	215
9.4.1 偏振光学方法	215
9.4.2 晶体双轴性的测量	217
9.4.3 由二次谐波发生与温度的关系测定晶体的光学不均匀性	218
9.4.4 由相位匹配角的偏差检测铌酸锂晶体的光学不均匀性	220
9.4.5 正交偏光干涉法	224
参考文献	228
第 10 章 铌酸锂晶体的畴工程	229
10.1 准相位匹配理论	229
10.2 LiNbO_3 晶体的畴工程与周期极化铌酸锂(PPLN)晶体	233
10.3 PPLN 晶体准相位匹配技术发展的一些突出实例	237
参考文献	239
第 11 章 铌酸锂晶体的掺杂工程	241
11.1 光折变掺杂	241
11.1.1 单掺杂	241
11.1.2 双掺杂	243

11.2 抗光折变掺杂	245
11.2.1 高掺镁铌酸锂晶体	245
11.2.2 高掺锌、铟、铈铌酸锂晶体	254
11.2.3 光致暗迹	258
11.2.4 双阈值效应	259
11.3 光折变与抗光折变离子双掺杂	263
11.4 钛扩散光波导	265
11.5 氢离子	269
11.5.1 氢离子的掺入	269
11.5.2 质子交换光波导	270
11.5.3 光折变光栅热固定	277
11.6 发光掺杂	279
11.6.1 掺铈	279
11.6.2 掺钕	281
参考文献	282
第 12 章 近化学计量比铌酸锂晶体	286
12.1 同成分晶体的优缺点	286
12.2 近化学计量比铌酸锂晶体的优异物理性能	287
12.2.1 能谱的精细化	287
12.2.2 基本物理性能的提高	290
12.2.3 光折变性能的大幅提高	292
12.3 近化学计量比铌酸锂晶体的生长	296
12.4 近化学计量比铌酸锂晶体面临的问题	299
参考文献	301

第 1 章 铌酸锂晶体的基本结构与性质

1.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系相图

1.1.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系相图概述

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系的研究起始于 1937 年, Sue 分别用加热碳酸锂、五氧化二铌和锂粉的方法及等摩尔比碳酸锂和五氧化二铌的方法得到了铌酸锂(LiNbO_3)^[1]。1958 年 Reisman 和 Holtzberg 通过差热分析(DTA)、X 射线分析及密度测量的方法第一次给出了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系的相图^[2,3], 如图 1.1 所示。

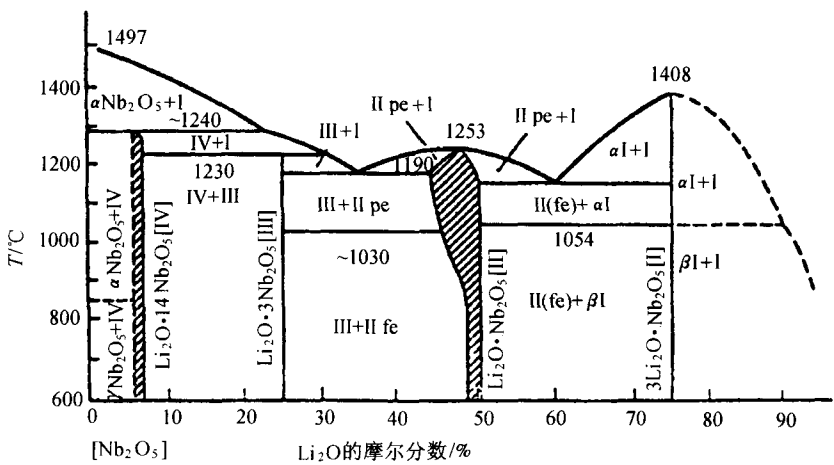


图 1.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系相图^[2,3]

相图中最令人感兴趣的是当 Li_2O 的摩尔分数从 37%变化到 60%时, 铌酸锂是从熔体中结晶的第一个相, 并且化合物 LiNb_3O_8 和 Li_3NbO_4 可以在固溶体的分解过程中形成。

Li_3NbO_4 作为单一相在 1408℃一致熔融。 Li_3NbO_4 具有体心立方的晶格结构, 原胞中包括 8 个分子, 晶格参数 $a=8.4300 \text{ \AA}$ 。在 1300℃以上, 此化合物可分解成 LiNbO_3 和 Li_2O 。

LiNb_3O_8 单晶在 1230℃一致熔融。 LiNb_3O_8 具有单斜晶格结构, 原胞中含有 44 个分子, 晶胞参数: $a=115.262 \text{ \AA}$, $b=5.033 \text{ \AA}$, $c=7.457 \text{ \AA}$, $\beta=107.34^\circ$ 。

LiNbO_3 是 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系中被研究最多的化合物, 这是因为铌酸锂晶体表现出了融电、光、非线性等性能于一身的特性, 并被广泛应用。也正是对提高单晶质量及性质稳定性中所遇到问题的深入研究, 才使得人们对铌酸锂晶体的认识到目前还在不断地深化和发展。铌酸锂是现在已知居里点最高(1210°C)和自发极化最大(室温时约 0.70 C/m^2)的铁电体。顺电相和铁电相的空间群分别为 $R\bar{3}c$ 和 $R3c$ 。当 Li_2O 的摩尔分数在 36%~60% 时, 有 LiNbO_3 结晶, 它在 1253°C 一致熔融。关于铌酸锂晶体的晶格结构, 我们将在 1.2 节作详细的介绍。

1.1.2 LiNbO_3 的同成分点

在很长的一段时间内, 人们都是从 Li_2O 和 Nb_2O_5 的化学计量比熔化中生长铌酸锂单晶, 并且以熔体的组分来作为晶体的组分。但很快人们发现晶体的居里温度变化范围很大, 而且光学性能不均匀, 这些现象使人们意识到晶体的组分并不均匀。起初人们认为晶体中含有过量的某种组分或杂质。Bergman 等^[4]通过对晶体和熔体的化学分析发现, 如果定义 Li_2O 和 Nb_2O_5 的摩尔比(锂铌比)为 R , 那么当熔体的 R 从 1.2~0.8 变化时, 晶体中相应 R 的变化为 1.04~0.96, 晶体性能的改变对应于晶体组分的变化。

关于铌酸锂晶体的同成分点, 不同的研究者曾给出过不同的数值, Li_2O 的摩尔分数从最初的 48.6% 到 48.55%、48.5% 到 48.4%, 最新的研究结果显示, 在铌酸锂晶体的同成分点 Li_2O 的摩尔分数为 48.38%^[5]。同成分铌酸锂晶体的晶胞参数一般参照 Lerner 等^[6]的结果: $a=5.1508 \text{ \AA}$, $c=13.864 \text{ \AA}$, 密度 $=4.659 \text{ g/cm}^3$ 。

1971 年 Carruthers 等^[7]给出了铌酸锂晶体的熔体组分与晶体组分关系曲线, 如图 1.2 所示, 为后续研究奠定了坚实的基础。

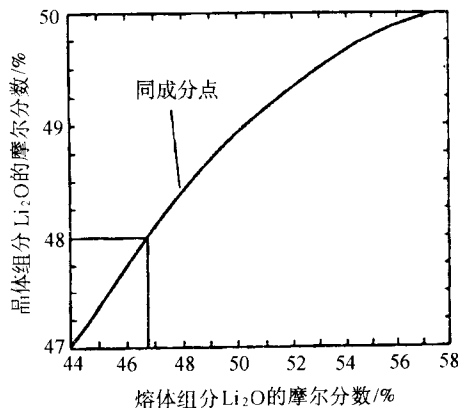


图 1.2 铌酸锂晶体的晶体组分与熔体组分对应关系^[7]

值得注意的是, 随着锂的减少, 晶体密度稍许增加(2%), 同时原胞体积变大。

因此人们认为同成分固溶体形成的微观机理是 Nb 离子取代 Li 离子。关于铌酸锂晶体的本征缺陷模型我们将在第3章作详细的介绍。

Peterson 和 Carnevale^[8]通过研究 ^{93}Nb 的核磁共振(NMR)首次提出铌酸锂晶格中存在锂空位,造成这种现象的原因是 Nb-O 和 Li-O 化学键强度的不同。

从热力学平衡的角度来看,对于共价键占键强主导成分的化合物,其形成变组分相的趋势取决于它所包含的具有很好极化趋向的阳离子和阴离子。这类化合物的无序度远大于纯离子键系统。具体到含有两种阳离子的三元化合物,其形成变组分相的趋势随共价键成分的增加而增加。这种可变相的稳定程度取决于自由能曲线的陡峭程度。宽范围的可变相需要在自由能曲线的极值点附近有一个变化平缓的曲线。而这种形状的自由能曲线对于高固有无序度的系统被证明是存在的,如空位、间隙离子、晶格中的阳离子变价等各种的结构缺陷。对于更加复杂的化合物,其结构单元通常被复杂的阴离子或阳离子集团所取代,因为这些离子集团的共价键占据了晶体大部分的晶格能。

具体到铌酸锂晶体, NbO_6 八面体具有高度的共价成分已形成共识。一个有力的实验证据是,在熔点以上,这种离子集团依然存在。只有在高出熔点许多的温度下进行长时间的恒温,才能破坏这种结构。由此容易得出,锂空位在铌酸锂晶格中的形成只需要支出非常小的能量,铌酸锂晶体的自由能曲线在极值点附近变化非常平缓,同时最小值偏向富铌的区域。

1.1.3 LiNbO_3 的单相区域

1968 年法国的 Lerner 等^[6]通过精确的晶格常数测量和热分析发现,在接近化学计量比的地方存在一个 LiNbO_3 固溶体区域,并首次给出了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系中 LiNbO_3 相的详细相图,如图 1.3 所示。

从图 1.3 中可以看出, LiNbO_3 相的范围随温度变化明显,在 1190°C 单相范围最大, Li_2O 的摩尔分数从 44.5%到 50.5%,达到了约 6%;而在室温,这一区域仅有 2 mol%。另外,我们把其他研究者的结果也一起画在图 1.3 中,容易看到在缺锂一端这些结果彼此相差很大。例如, Scott 和 Berns^[9]认为, LiNbO_3 相在低于 800°C 分解; Svaasend^[10]的结果表明,第二相 LiNb_3O_8 在 950°C 出现。解决这种分歧对实际应用是非常重要的,因为正确的退火特征意味着高质量的光学性能和机械性能。

Holman 等^[11]提出了一种确定 LiNbO_3 相界的简便方法,即利用气相传输平衡的原理,将不同相的晶体或陶瓷放在一个密闭的容器内,经过长时间的热处理,使他们达到组分交换的平衡,通过检测不同相的质量变化就可以确定各相的边界。例如,通过热处理 LiNbO_3 和 Li_3NbO_4 的混合物可以确定 LiNbO_3 相在富锂端的边界;而将 LiNbO_3 和 LiNb_3O_8 放在一起则可以确定 LiNbO_3 相在缺锂端的边界。这

种方法被认为是目前最精确的技术，其误差不超过 $\pm 0.1 \text{ mol}\%$ 。但是这种技术的适用范围仅仅限于 $1050\sim 1140^\circ\text{C}$ ，因为只有在此温度范围内，气相平衡既能迅速达到，同时又不会导致固溶体的熔化。

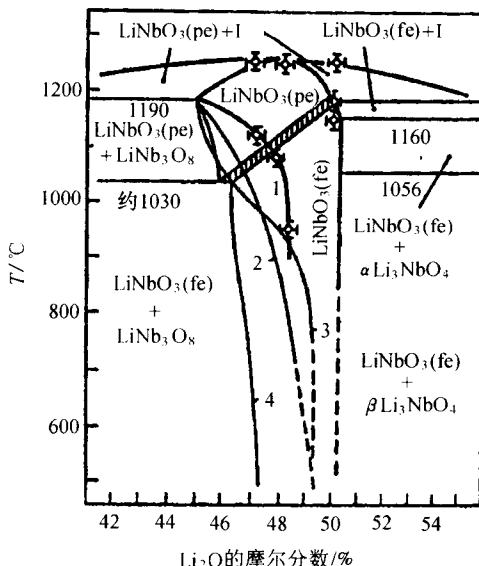


图 1.3 LiNbO_3 的单相区

1. Holman^[11]; 2. Scott 和 Burns^[9]; 3. Svaasend 等^[10]; 4. Lerner 等^[6]

1.1.4 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系不同相之间的转化

略带乳白色的 LiNbO_3 晶体可以从含 Li_2O 的摩尔分数为 45% 的熔体中生长出来。在 DTA 检测的首次加热中，晶体在 1125°C 展现一个强度较弱但非常明确的吸热峰，对应于细微包裹物 LiNb_3O_8 的熔化和均匀固溶体的形成。在冷却的过程中，对应于固溶体消失的温度为 1080°C 。

从 Li_2O 的摩尔分数为 58 mol% 的熔体中生长出来的 LiNbO_3 晶体是透明无色的。在 DTA 检测的第一次加热时，当晶体开始熔化时，在 1190°C 出现一个弱的吸热峰，对应于 Li_3NbO_4 的熔化。冷却时晶体在 1150°C 处有弱的放热峰，对应于 LiNbO_3 和 Li_3NbO_4 共晶的形成。

Scott 和 Burns^[9] 通过拉曼光谱分析发现，通过长时间的退火(几天)，同成分 LiNbO_3 晶体的组分偏离了图 1.3 的相图。由此，他们认为同成分相在 800°C 下变得不稳定，将有第二相 LiNb_3O_8 生成；而室温下化学计量比晶体中存在 0.5% (摩尔分数) 的相偏差是稳定的。

Svaasend 等^[10]对常压下铌酸锂晶体在各种温度(1000℃以下)下长时间(从100~1000h)的退火进行了系统的研究。发现在降到常温时,晶体的性能由于乳白色区域的出现而严重劣化。从 Li_2O 的摩尔分数低于 48% 熔体中生长的晶体,在 800℃ 经过 10h 的退火,乳白色区域就会出现;而对于从 Li_2O 的摩尔分数高于 48.6% 熔体中生长的晶体,在其他条件都是一样的情况下,乳白色区域的出现需要很长时间(大于 500h),X 射线分析显示,此时有 LiNb_3O_8 产生。值得注意的是,如果在 1000℃ 以上对上述晶体进行第二次退火,晶体中的散射中心将完全消失,同时 X 射线分析显示晶体中只存在 LiNbO_3 相。

上述研究表明,从同成分熔体中生长出的铌酸锂晶体在 910℃ 左右进行长时间的热处理是不稳定的。同时必须指出,在通常的冷却速率下(约 100℃/h),铌酸锂晶体中并不出现第二相,晶体的组分与图 1.2 给出的结果相一致。

1.2 铌酸锂的晶格结构

1.2.1 基本晶格结构

自从 1965 年 Ballman^[12]成功地用 Czochralski 提拉法生长出铌酸锂单晶后,人们对铌酸锂晶体进行了大量的研究。铌酸锂是现在已知居里点最高(1210℃)和自发极化最大(室温时约 0.70 C/m^2)的铁电体。顺电相和铁电相的空间群分别为 $R\bar{3}c$ 和 $R3c$, 其结构如图 1.4 所示^[13,14]。

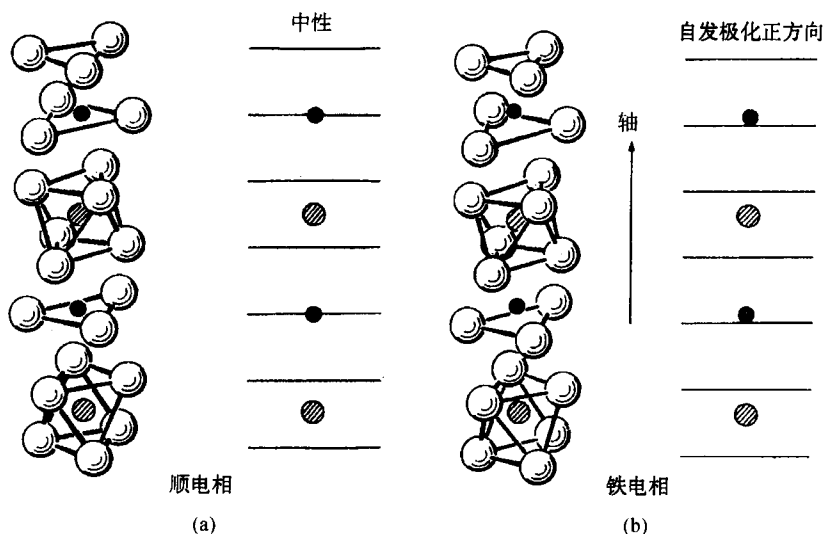


图 1.4 铌酸锂晶体结构示意图

(a) 顺电相, Li 在氧平面内, Nb 在两个氧平面中央;

(b) 铁电相, Li 和 Nb 沿+c 发生了位移, 水平线代表氧平面^[13,14]

氧八面体以共面的形式叠置起来形成堆垛，公共面与氧八面体三重轴，亦即与极轴垂直，许多堆垛再以八面体共棱的形式联结起来形成晶体。顺电相时，每个堆垛中氧八面体按下述顺序交替出现：一个中心有 Nb 的氧八面体，两个在其公共面上有 Li 的氧八面体，如图 1.4(a)所示。只在公共面上才有 Li 的两个氧八面体的氧原子，图中未用直线连接。在顺电相，Li 和 Nb 分别位于氧平面和氧八面体中心，无自发极化。在铁电相，Li 和 Nb 都发生了沿 c 轴的位移，前者离开了氧八面体的公共面，后者离开了氧八面体的中心，如图 1.4(b)所示。由于 Li 和 Nb 的移动，造成了沿 c 轴的电偶极矩，即出现了自发极化^[2,3]。该结构也可看成是由与极轴垂直且相互等距的氧平面组成。顺电相时，Nb 位于两个氧平面中央，Li 位于第三个氧平面内。实际上 Li 分布在氧平面内及氧平面上下各 0.037 nm 处，平均位置在氧平面内^[4]。铁电相时，Nb 和 Li 都沿 $+c$ 位移。图 1.4 示出的水平线代表氧平面。结构分析表明，室温时 Nb 沿 c 轴偏离氧八面体中心约 0.026 nm，Li 沿 c 轴偏离氧平面 0.044 nm。

有关铁电相铌酸锂晶体中不同氧八面体的晶格参数可以参考图 1.5^[13,15,16]。晶格中各离子的距离及角度可参见表 1.1^[13,15,16]。

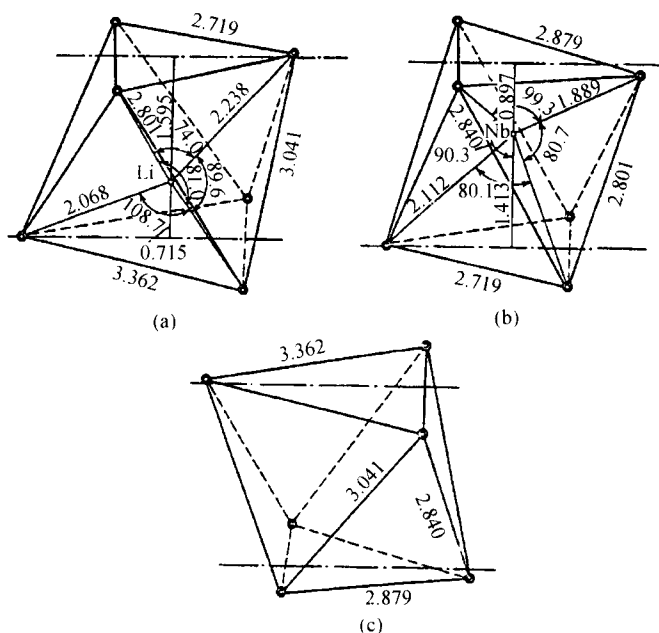


图 1.5 氧八面体结构示意图

离子间距的单位为 Å，角度为 (°)

表 1.1 室温下铌酸锂晶体中的离子间距及夹角

离子间距/Å		离子间距/Å	
Nb-Nb	3.765±0	O-O	2.719±4
Li-Nb	3.765±0		2.801±1
Nb-O	1.889±3		2.840±1
	2.212±4		2.879±4
Nb-Li	3.010±31	Li-O	3.042±2
	3.054±7		3.362±4
	3.381±15		2.068±11
	3.922±31		2.238±23
离子夹角/(°)		离子夹角/(°)	
O-Nb-O	80.1±2	O-Li-O	74.8±9
	88.7±1		81.0±3
	90.3±1		89.8±4
	99.3±2		108.7±9
平均值	89.6	平均值	88.6

1.2.2 原胞

铌酸锂晶体属于三方晶系，因此它的原胞可以有两种表示形式，即六角原胞和菱形原胞。其中六角原胞较为常用，原胞中含有六个分子，三度对称轴为原胞的 c 轴，晶格参数为： $a_H=5.14829\pm0.00002$ Å， $c_H=13.8631\pm0.0004$ Å。关于六角原胞中锂离子和铌离子的位置坐标及间距可参见图 1.6^[15]。

关于 c 轴正负方向的确定，目前报道的方法较多。标准的方法是沿晶体的 c 轴施加压力，显负电性的面为 $+c$ 。也可以给晶体降温，显正电性的为 $+c$ 方向。实际上，这些现象很容易理解。在晶体的 c 方向施加压力，铌离子和锂离子都将从铁电相的位置向顺电相的位置发生微小的位移，即它们将分别移向八面体的中心及氧平面，使晶体的自发极化减小， $+c$ 面的正电性减弱，作为电荷平衡的负电荷过剩而使晶面显负电性。若使晶体的温度降低，则离子的热能降低，弹性力将把它们推得更加远离氧八面体中心及近邻的氧平面，增强晶体的自发极化，使晶体