

助熔剂提拉法生长化学计量比 LiNbO_3 晶体

孙敦陆^{1,2,3}, 杭寅^{1,2,3}, 张连瀚^{1,2,3}, 钱小波^{1,2}, 李世峰², 徐军¹,
罗国珍⁴, 祝世宁⁴, 朱永元⁴, 林培江⁵, 洪荣华⁵, 邓棠波⁵

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 上光富晶光电材料有限公司, 昆山 215316;

3. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031; 4. 南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093;

5. 香港浸会大学物理系, 香港)

摘要: 利用助熔剂提拉法, 分别从掺入 11mol% K_2O 的同成份 LiNbO_3 熔体中和从掺入 19mol% K_2O 的化学配比 LiNbO_3 熔体中生长出高质量近化学计量比 LiNbO_3 单晶。对这两种从不同配比熔体中生长的晶体进行光谱分析表明, 与同成份比 LiNbO_3 相比较, 其紫外吸收边出现明显蓝移, OH 红外吸收峰的位置和线宽也都有显著的变化。室温极化反转测试显示, 两种晶体的矫顽场分别为 4.4kV/mm 和 0.8kV/mm。根据所得测量结果, 估计两种晶体中 Li_2O 的含量分别为 49.6mol% 和 49.9mol%。其中从掺 19mol% K_2O 化学配比 LiNbO_3 熔体中生长出的 LiNbO_3 单晶的 Li_2O 含量已非常接近 50mol% 的化学配比。进一步优化生长工艺, 获得成份均匀、大尺寸化学计量比晶体的工作正在进行中。

关键词: 铌酸锂晶体; 化学计量比; 助熔剂提拉法; 吸收光谱

中图分类号: O782

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2002)03-0314-04

Flux Pulling Method of Growing Stoichiometric LiNbO_3 Crystal

SUN Dun-lu^{1,2,3}, HANG Yin^{1,2,3}, ZHANG Lian-han^{1,2,3}, QIAN Xiao-bo^{1,2}, LI Shi-feng², XU Jun¹,
LUO Guo-zhen⁴, ZHU Shi-ning⁴, ZHU Yong-yuan⁴, LIM Pui-kong⁵, HUNG Wing-wa⁵, TANG Tong-bo⁵

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Shangguang Fuzing Optoelectronic Material Co., Ltd., Kunshan 215316, China;

3. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 4. State Key Laboratory of Solid Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 5. Department of Physics, Hong Kong Baptist University, Hong Kong)

(Received 25 December 2001; accepted 24 January 2002)

Abstract: Two kinds of near-stoichiometric LiNbO_3 crystals (SLN11 and SLN19) were grown with flux pulling method from a congruent melt with an addition of 11mol% K_2O and a stoichiometric melt with an addition of 19mol% K_2O , respectively. The analysis of the spectroscopic properties of these two kinds of crystals indicates that compared with the congruent LiNbO_3 , the ultraviolet absorption edges shift towards shorter wavelength, and the locations and bandwidths of the OH infrared absorption apex change and become narrower. The coercive fields of these two crystals around 4.4kV/mm and 0.8kV/mm were measured by the poling method in room temperature. From these experimental results the contents of Li_2O are estimated to be about 49.6mol% for SLN11 and 49.9mol% for SLN19, respectively. The content of Li_2O in the sample of SLN19 is very close to the idea value of 50%. Therefore, flux pulling can be regarded as a suitable method to grow the stoichiometric LiNbO_3 . Further work of growing single crystal with perfect stoichiometric and large size is under way.

Key words: lithium niobate; stoichiometry; flux pulling method; absorption spectrum

收稿日期: 2001-12-25 修订日期: 2002-01-24.

作者简介: 孙敦陆(1972), 男, 安徽省人, 硕士研究生.

1 引言

铌酸锂(LiNbO₃)晶体集电光、声光、光弹、非线性、光折变等效应于一身,这在人工晶体中是罕见的。生长这种晶体原材料来源丰富、价格低廉、易生长成大块晶体,通过不同掺杂还能呈现出各种特殊性能,是至今人们所发现的光学性能最多、综合指标最好的晶体。铌酸锂晶体现已获得多方面的应用,如表面滤波器、光通信调制器、隔离器、窄带滤波器、传感器、光子可调谐滤波器、声光器件、光陀螺仪以及海量光子存储器等。它是应用于光电子各个领域的最基本、最重要的功能材料,被誉为“光学硅”。

目前商业上使用的LiNbO₃晶体都是利用提拉法从同成份比LiNbO₃熔体中生长得到。虽然此方法生长出的晶体有很好的光学质量和一致性,但它是一种典型的非化学计量比晶体,由于[Li]/[Nb]为48.4/51.6,晶体中Li的缺乏导致了反位Nb_{Li}缺陷和阳离子的空位^[1],对LiNbO₃的许多物理性能产生了不利影响,有些影响甚至限制了这种晶体在一定条件下的应用。而化学计量比LiNbO₃晶体因为晶格完整^[2],消除了缺陷的不利影响,晶体的许多性能得到了改善,如矫顽场显著减小、电光系数、非线性光学系数、光折变灵敏度和光致折射率都有一定程度的提高。这些改善有利于LiNbO₃晶体现有的应用,并可能开拓出新的应用领域。因此生长高质量、大体积化学计量比LiNbO₃单晶是当前研究的一个热点。

本文主要介绍了利用助熔剂提拉法生长近化学计量比LiNbO₃晶体的研究结果。我们在同成份和化学计量配比LiNbO₃熔体中,分别掺入浓度为11mol%和19mol% K₂O作为助熔剂,生长出了两种不同Li₂O含量的LiNbO₃晶体。测试结果表明,从化学计量配比LiNbO₃熔体中掺入19mol% K₂O生长出来的LiNbO₃晶体中,Li₂O含量已经非常接近理想化学计量比。

2 晶体生长

以纯度为4个N的K₂CO₃, Li₂CO₃, Nb₂O₅为原料,按表1摩尔比例各称量500g分别研磨混合。装于φ140mm×80mm×1.2mm的铂金坩埚中,放在马福炉中,750℃预烧8h,使K₂CO₃和Li₂CO₃中CO₂分解出去^[3]。冷却后,进行研磨混合,用压片将料压紧,再在马福炉中955℃烧结8h,使之充分反应成多晶粉料,用压料模具压块置于φ60mm×35mm×0.8mm的铂金坩埚中,放入用感应加热的单晶炉,选择合适的温场,升温至1150℃,恒温6h,使原料充分熔化。坩埚放置于一传感器为200g的精密电子称重系统上,晶体生长过程中选择如表1的拉速、转速,生长过程约5~6d,生长过程结束后,提升晶体脱离熔体,采用60℃/h的速率降温,一般约需16~17h。生长出的晶体尺寸分别为φ20mm×45mm、φ25mm×25mm,晶体无色透明,光学均匀性好。1mm厚c面抛光样品经HF:HNO₃=1:2配比溶液装于铂金坩埚内,沸水浴20min腐蚀后^[4],显微镜下观察显示SLN11为单畴晶体。晶体照片如图1,图2所示。在本文中,第一种晶体我们简称为SLN11,第二种晶体简称为SLN19。SLN19晶体出现正负反畴区,详细情况将另文报道。

Table 1 The prescription and pulling ratio and rotational speed for growing the stoichiometric LiNbO₃ crystal

NO.	K ₂ O(In melt)	Li Nb(In melt)	Pulling rate(mm/h)	Rotation rate(r/min)	Size(mm)	Prescription
1	11mol%	48.6 51.4	0.4	40	φ20×45	SLN11
2	19mol%	50 50	0.2	6	φ25×25	SLN19



Fig. 1. The photo of CLN11 crystal.

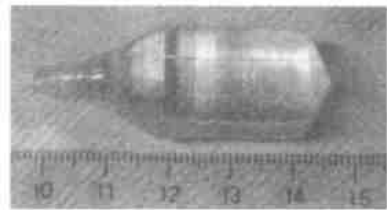


Fig. 2. The photo of SLN19 crystal.

3 测试方法

LiNbO_3 晶体中的成份可以通过化学分析方法得出, 但 LiNbO_3 晶体化学性质稳定, 目前所采用的几种化学方法, 程序复杂, 精度也不理想。由于 LiNbO_3 晶体中 Li_2O 的含量对晶体的许多物理性能产生明显的影响, 近几年来人们已发展多种物理方法对晶体中 Li_2O 的含量进行表征。其中比较常用的有: 测量晶体的居里温度, 测量晶体核磁、顺磁共振谱或者 Raman 谱的某些特征谱线的宽度, 测量二次谐波相匹配温度, 测量紫外吸收边, 测量 O-H 特征振动谱线的位置与宽度, 测量室温矫顽场的大小等。上述列举的测量方法中, 光学测量不但方法简单、速度快、精度也相对较高, 因此被普遍采用。本文将通过对晶体紫外吸收边、O-H 红外特征振动谱线和室温矫顽场的测量, 间接表征晶体中 Li_2O 的含量, 对从两种不同化学配比熔体中生长出的 LiNbO_3 晶体质量进行分析与评估。为了便于比较, 我们同时也对同成份 LiNbO_3 晶体进行了同样的测量, 同成份 LiNbO_3 晶体在文中简称为 CLN。

所有被测样品都是从沿 Z 轴生长的晶体中切下, 切成 0.65mm 厚的 Z 切薄片, 先用 SiC 磨料粗磨, 再用粒度 1 μm 的金刚石抛光液抛光, 制成的样品厚度为 0.5mm。在紫外与红外测量中入射光都是垂直于晶体表面, 沿着 Z 轴传播。所有测量均在室温中进行。

紫外吸收边的测量采用 Lambda 900UV 分光光度计, 波长分辨率为 0.5nm, 测其透过率, 转化为吸收谱。实验结果如图 3 所示。OH 红外吸收谱测量采用 NICOLET7199C 傅里叶红外分光光度计, 波数分辨率为 0.1 cm^{-1} 。实验结果如图 4 所示。矫顽场的测量采用室温极化的方法。首先在晶体表面镀上金属电极, 然后用信号发生器产生三角波信号经高压放大。将开始出现极化电流时对应的电场取为矫顽场。SLN11, SLN19 及 CLN 矫顽场的值列在表 2 中。

Table 2 The coercive fields of SLN11, SLN19 and CLN

	SLN11	SLN19	CLN
Coercive fields(kV/mm)	~ 4.4	~ 0.8	~ 21

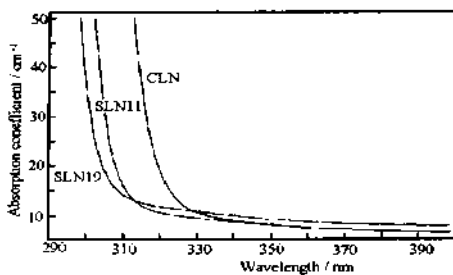


Fig. 3 The Ultraviolet absorption spectrum of the CLN, CLN11 and SLN19 crystals

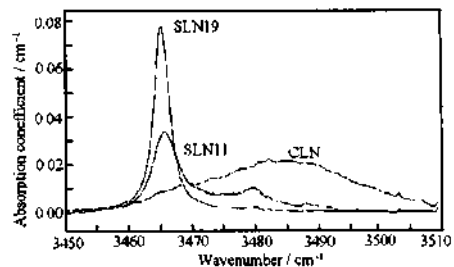


Fig. 4 The OH infrared absorption spectrum of CLN, CLN11 and SLN19 crystals

4 测试结果与分析

定义晶体的紫外吸收边有二种常用标准, 分别为所测得的吸收谱中吸收系数 α 为 15cm^{-1} 或 20cm^{-1} 时对应的光波波长。我们采用了吸收系数 $\alpha = 20\text{cm}^{-1}$ 的标准。从图 3 可以看出, SLN11 吸收边位置为 309.5nm, SLN19 的吸收边位置为 304.5nm, 与已知同成份 LiNbO_3 晶体的 320nm 相比, 吸收边分别蓝移 10.5nm 和 15.5nm。其中 SLN19 的结果 304.5nm 是目前所报道的最好的结果之一。

从红外吸收谱可看出, CLN、SLN11 和 SLN19 三种晶体的吸收峰分别位于 3485.7cm^{-1} 、 3465.8cm^{-1} 和 3465.5cm^{-1} , 半高度分别为 30cm^{-1} 、 5.1cm^{-1} 和 2.9cm^{-1} 。SLN11 在 3480cm^{-1} 处有一微弱吸收峰, 而 SLN19 的

线宽极窄,且呈非常对称的分布。

在 LiNbO₃ 晶体中,紫外吸收边与晶体中 Li₂O 含量的关系可由公式(1)^[5]给出:

$$\lambda_{20} = 320.4 - 1.829x - 5.485x^2 \quad (1)$$

其中 λ_{20} 表示当吸收系数 α 取 20cm^{-1} 时对应的光波波长。 $x = [\text{Li}_2\text{O}] - 48.38\text{mol}\%$, $[\text{Li}_2\text{O}]$ 代表晶体中 Li₂O 的含量。代入我们所测得的每个样品的 λ_{20} , 可计算出 SLN11 和 SLN19 中 Li₂O 含量分别为 49.6mol% 和 49.9mol%。

人们早已发现了氧化物晶体中存在着 OH 根离子形成的红外吸收带, LiNbO₃ 中 OH 红外吸收带的位置、波形、峰宽和偏振特性与晶体中 Li₂O 含量有密切的关系。同成份 LiNbO₃ 晶体的 OH 带中心位于 3485.7cm^{-1} , 半宽度约为 30cm^{-1} 。随着晶体中 Li₂O 含量的提高, OH 吸收带将变窄, 带内显示出多峰结构, 且高波数部分的吸收峰逐渐降低至消失。当 Li₂O 含量接近 50mol% 时, OH⁻ 谱线成为半宽度小于 3cm^{-1} , 峰值位于 3465.5cm^{-1} 的单一吸收峰^[6]。这一变化过程反映了随着晶体内部 Li 含量的增加, 晶体中的缺陷逐步减小, 于是 OH 根的振动模式趋于单一。因此通过这一吸收谱, 可判断晶体中 Li₂O 含量^[7]。我们的测量结果显示, SLN19 样品只在 3465.5cm^{-1} 处存在单一吸收峰, 并且半宽度为 2.9cm^{-1} , 是目前所见报道中最窄的, 这结果与紫外吸收边的测试结果是一致的, 可以推测该晶体中 Li₂O 含量已非常接近 50mol%。而 SLN11 的主吸收峰位于 3465.8cm^{-1} , 已十分接近 SLN19 的吸收峰 3465.5cm^{-1} , 它的半宽度是 5.1cm^{-1} , 略宽于 SLN19 的结果。除此以外, 它在 3480cm^{-1} 附近存在一伴峰, 说明其晶格内部结构虽然已接近 SLN19, 但仍然存在某种晶格缺陷。有文献提出当晶体中 Li₂O 含量超过 49.5mol%, OH 在 3480cm^{-1} 和 3465.5cm^{-1} 两处吸收峰的强度比会随 Li₂O 含量增加而减少, 直到 50mol% 时接近于零。我们的测试结果显示 SLN 样品两峰的比值几乎为零, SLN11 样品比值约为 1/5。红外吸收与紫外吸收边的测试结果符合相当好。

室温极化测试显示 CLN、SLN11 和 SLN19 三种晶体的矫顽场分别为 21kV/mm、4.4kV/mm 和 0.8kV/mm, 因此与同成份晶体相比, 这 SLN11 和 SLN19 两种晶体的矫顽场分别减少至 1/5 与 1/25。0.8kV/mm 也是目前所见报道的最低矫顽场之一。有关 LiNbO₃ 晶体中 Li₂O 含量与矫顽场关系的详细结果将另文报道。

5 结 论

我们用助熔剂提拉法生长出两种高质量的近化学计量比 LiNbO₃ 晶体。经紫外吸收边、OH 红外吸收谱和矫顽场测试结果表明, 从掺入 19mol% K₂O 的化学配比 LiNbO₃ 熔体中生长出的 SLN19 晶体 Li₂O 含量达到或超过 49.9mol%, 已非常接近理想配比 50mol%。通过进一步优化熔体中 Li/Nb 比例和 K₂O 的含量, 有望生长出晶体中 Li₂O 含量更接近理想化学配比 LiNbO₃ 晶体。同时为了满足实际应用的需要, 晶体尺寸和均匀性也需进一步增加和改善。此项工作正在进行中。

参 考 文 献

- 1 Polgar K, Peter A, Focdvari I, Szaller Z S. Structural Defects in Flux-grown Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystals. *J. Crystal Growth*, 2000, **218**: 327-333
- 2 Malowichko G I, Grache V G, Kokaryan E P, et al. Characterization of Stoichiometric LiNbO₃ Grown from Melt Containing K₂O. *Appl. Phys.*, 1993, **A56**: 103-108
- 3 陈晓军, 李兵, 等. 近化学计量比 LiNbO₃ 晶体的生长及其组分测定. *人工晶体学报*, 2001, **30**(2): 129-134
- 4 Evtalova N F, Naumova I I, Chaplina T O, Bokhin S A, Lavrishchev S V. Periodically Poled Y: LiNbO₃ Single Crystal: Impurity Distribution and Domain Wall Location. *J. Crystal Growth*, 2001, **223**: 156-160
- 5 Wohlecke M, Corradi G, Betzler K. Optical Methods to Characterize the Composition and Homogeneity of Lithium Niobate Single Crystals. *Appl. Phys.*, 1996, **B63**: 323-330
- 6 Kovacs L, Wohlecke M, Jovanovic A, Polgar K, Kapphan S, et al. Infrared Absorption Study of the OH⁻ Vibrational Band in LiNbO₃ Crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 1991, **52**(6): 797-803
- 7 Polgar K, Peter A, Kovacs L, Corradi G, et al. Growth of Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystal by Top-seeded Solution Growth Method. *J. Crystal Growth*, 1997, **177**: 211-216