

文章编号: 1000-324X(2003)02-0283-06

## LiNbO<sub>3</sub> 晶体点缺陷形成能的经验途径计算

冯少新, 李宝会, 杨 智, 金庆华, 郭振亚, 丁大同

(南开大学物理系, 天津 300071)

**摘 要:** 基于通过经验参数化方法确定的铌酸锂晶体内离子间相互作用势参数, 计算了该晶体中点缺陷的形成能, 由此判断锂 Frenkel 对是化学计量比铌酸锂晶体中的本征缺陷, 锂空位模型为描述一致熔化组分铌酸锂晶体中点缺陷的主导类型。

**关 键 词:** 铌酸锂; 电子壳层模型; 点缺陷形成能; 经验途径计算

**中图分类号:** O 77 **文献标识码:** A

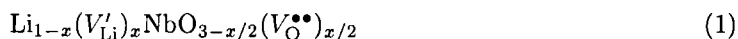
### 1 引言

对 Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 体系材料研究已有近七十年历史。1978 年 Shapiro 等人综合前人的研究报道了覆盖 3(Li<sub>2</sub>O)·(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、(Li<sub>2</sub>O)·(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、(Li<sub>2</sub>O)·3(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 和 (Li<sub>2</sub>O)·14(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 组分的完整相图<sup>[1]</sup>, 其中铌酸锂 (LiNbO<sub>3</sub>: lithium metaniobate) 是最受关注的, 因为它非凡地综合了电物理、光学及非线性光学等性质于一身, 并广泛地得到技术应用。

最初曾设想 LiNbO<sub>3</sub> 晶体结构类似于钛铁矿<sup>[2]</sup>, 后发现 LiNbO<sub>3</sub> 具有铁电性而预示其结构不能是中心对称的<sup>[3]</sup>。继而通过 X-Ray 和中子衍射实验论证其在居里点以下 LiNbO<sub>3</sub> 持畸变的类似钙钛矿结构<sup>[4,5]</sup>, 然而在一段时间里未能确切提供原子坐标数据。随着单晶体质量的提高, X-Ray 技术的进展, 于 1966 年 Abrahams 等人提出有关 LiNbO<sub>3</sub> 令人信服的结构数据<sup>[6]</sup>。室温下, 处于铁电相 LiNbO<sub>3</sub> 的空间群为 R3c, 畸变的密排六方氧原子框架形成三种不同的八面体: 最小的由 Nb 占据, 居间者由 Li 占据, 最大的为空占。沿 C<sub>hex</sub> 轴方向, 氧八面体的堆垛顺序为: …… Nb O Li Nb O Li Nb O Li …… 如图 1 所示意。

在提高铌酸锂单晶生长质量以稳定复现其物理性质的努力过程中, 发现它是一种可变组分相—LiNbO<sub>3</sub> 成为引入这一近代概念的源物质。用提拉法生长 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的一致熔化组分是 48.6(Li<sub>2</sub>O):51.4(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。事实上 LiNbO<sub>3</sub> 保持结构框架不变的非化学计量比组分均相区大约有 2mol% 的宽度, 因此其组分的调变要伴有相应数量的缺陷出现以补偿局域部位的电中和。

1968 年提出有关缺陷的模型有两种, 其中 Fay, et al. 提出的模型<sup>[7]</sup>可用化学式 (Kroger-Vink notation<sup>[8]</sup>)



表征; 即在其偏离化学配比的组分中是同时缺锂和缺氧的, 局域电中和由氧空位 (V<sub>O</sub><sup>••</sup>) 和二

收稿日期: 2002-03-08, 收到修改稿日期: 2002-06-03

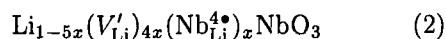
基金项目: 国家高技术研究发展计划 (715-001-0102)

作者简介: 冯少新 (1974-), 男, 博士。通讯联系人 丁大同。E-mail: baohui@nankai.edu.cn

倍数量的锂空位 ( $V'_{Li}$ ) 来实现. 然而进一步的实验事实, 例如  $LiNbO_3$  晶体密度随  $Li_2O$  缺损程度而增长等, 并不支持这种模型<sup>[9,10]</sup>. Abrahams et al. 则用 X-Ray 分析进一步论证了氧子格是被完全填充的<sup>[11]</sup>. 这种“氧空位模型”迄今已不为大多数人接受.

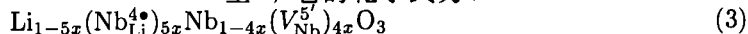
另一种由 Lerner et al. 提出的模型<sup>[9]</sup>

可用化学式



表征; 即在偏离化学配比的晶体中并不出现氧空位, 局域电中和是由锂空位 ( $V'_{Li}$ ) 和反位缺陷 ( $Nb^{4\bullet}_{Li}$ ) 来实现的. 按这种“锂空位模型”可推断在一致熔化组分的  $LiNbO_3$  样品中, 大约有 1% 的铌占据锂位形成反位缺陷  $Nb^{4\bullet}_{Li}$ .

1972 年 Peterson 和 Camevale<sup>[12]</sup> 在对一致熔化组分  $LiNbO_3$  样品的 NMR 观测中发现两种  $^{93}Nb$  信号: 其中约占总积分强度 6% 的信号相信是由处在锂位上的 Nb 所致, 预示反位缺陷  $Nb^{4\bullet}_{Li}$  的数量远超过“锂空位模型”的预言 (1%). 1986 年 Abrahams 和 Marsh<sup>[11]</sup> 对化学配比和一致熔化组分  $LiNbO_3$  单晶作仔细的 X-Ray 分析后提出了关于  $LiNbO_3$  本征缺陷的“铌空位模型”; 它的化学式为:



即偏离化学配比晶体中, 既不出现氧空位, 也不出现锂空位, 局域电中和是由铌空位  $V^{5\bullet}_{Nb}$  和反位缺陷  $Nb^{4\bullet}_{Li}$  来实现的. 在一致熔化组分  $LiNbO_3$  样品中, 处在锂位上的铌约占 Nb 原子总数的 5%, 这些 Nb 原子由于所处结构环境而导致与正常铌位上的 Nb 原子 NMR 讯号有所不同 (它们的贡献与 NMR 观测到的 6% 份额大致上吻合).

虽然“铌空位”模型曾一时为多数人接受, 但是有关  $LiNbO_3$  样品本征缺陷认识的争议并未就此结束. 例如仍支持“氧空位”模型者对  $LiNbO_3$  密度测量的某些实验结果留有种种非议; 也提出如果考虑到铌为结构环境因其毗邻位出现锂空位缺陷而改变, 则也会形成 4%~6% 份额的不同于正常  $^{93}Nb$  NMR 讯号<sup>[13]</sup>.

人们之所以关注  $LiNbO_3$  中本征缺陷的结构是因为它们实质上直接或间接影响多方面问题, 可以说目前还没有一种缺陷模型能对  $LiNbO_3$  的物理性质以及材料应用中种种技术性能提供全面而自洽的诠释. 事实上现有模型本身缺少直接的实验证据; 而所根据的实验结果除因其敏感于晶体样品的质量细节而降低了可靠性之外还往往可以有不同的解释. 例如  $LiNbO_3$  样品的  $^{93}Nb$  NMR 讯号可以解释为两种 Nb 讯号的简单叠加, 或只不过是单一种位处非对称电场梯度下  $^{93}Nb$  核四极矩作用 NMR 粉末谱所呈现的复杂轮廓<sup>[14]</sup>.

对  $LiNbO_3$  缺陷的材料计算研究是在这样的现实背景下兴起的 (Donnerberg、Tomlinson 和 Catlow<sup>[15~17]</sup>), 虽然目前这种经验计算途径本身有一定的理论局限性, 但毕竟可在等等的能量分析基础上对种种缺陷模型进行相对客观的比较, 而尽量地避免了引用有争议的实验

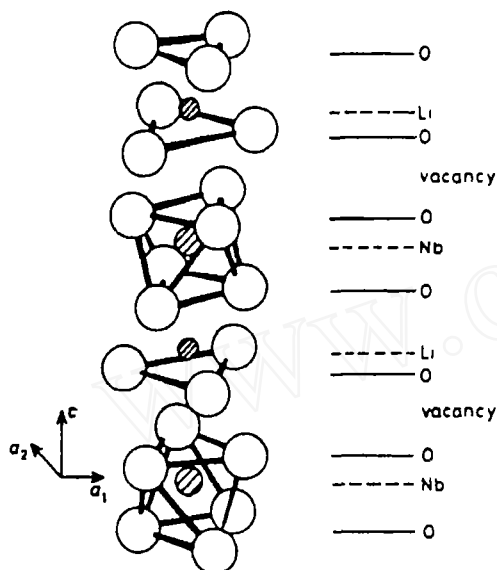


图 1  $LiNbO_3$  晶体结构示意图

Fig. 1 Scheme of the structure of  $LiNbO_3$  crystal

结果.

## 2 化学计量比 $\text{LiNbO}_3$ 晶体中的本征缺陷

缺陷形成能的计算结果很大程度取决于对晶体中“粒子”之间相互作用所基的经验模型以及其中所涉及的模型参数和势参数. 这些参数的设值是通过与晶体物理性质实验数据拟合确定的 (是所谓经验参数化—parameterization)<sup>[18]</sup>. Donnerberg 等人所采用的经验参数集能令人满意地复现  $\text{LiNbO}_3$  晶体的结构和形成能, 却不能很好地预言某些弹性常数, 如  $C_{12}$  和  $C_{14}$ , 特别是高频介电常数  $\varepsilon_{11}(\infty)$  和  $\varepsilon_{33}(\infty)$ . 从而可能影响进一步推演缺陷形成能的结果. 这些问题我们已在“ $\text{LiNbO}_3$  晶体中离子间相互作用势的经验参数的确定”一文中有过详细的讨论<sup>[19]</sup>.

经验模型参数及势参数确定后, 就可计算晶体的形成能以及采用 Boswarwa 和 Lidiard 的分区方法结合 Mott 和 Littleton 近似途径进一步计算各种点缺陷的形成能<sup>[20,21]</sup>. 表 1 列举的晶格能和缺陷形成能是基于文献 [19] 中我们认为更合理的电子壳层模型参数集 (文献 [19] 表 2 参数集 II) 所计算的结果.

表 1 化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体的晶格能及几种重要点缺陷的形成能  
Table 1 Typical lattice energies and defect energies of  $\text{LiNbO}_3$  crystal

Lattice energies	$\text{LiNbO}_3$	$E(\text{LiNbO}_3)_{\text{unitcell}}$	-183.95 eV
	$\text{Li}_2\text{O}$	$E(\text{Li}_2\text{O})_{\text{unitcell}}$	-31.67 eV
	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$E(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{\text{unitcell}}$	-328.10 eV
Formation energies of defect	Li vacancy	$E(V'_{\text{Li}})$	8.73 eV
	Li interstitial site	$E(V^\bullet_{\text{Li}})$	-6.76 eV
	Nb vacancy	$E(V^{5'}_{\text{Nb}})$	129.46 eV
	Nb interstitial site	$E(V^{5\bullet}_1)$	-119.15 eV
	O vacancy	$E(V^{\bullet\bullet}_\text{O})$	18.83 eV
	O interstitial site	$E(O''_1)$	-10.16 eV
	Nb antisite	$E(\text{Nb}^{4\bullet}_{\text{Li}})$	-114.82 eV

在严格化学配比  $\text{LiNbO}_3$  晶体中 Frenkel 缺陷形成能是同一种原子空位及间隙位形成能之和. 而 Schottky 缺陷形成能则是将形成空位的三种原子移到晶体表面构成一个新晶胞所需的能量:

$$E_{\text{Schottky}} = E(V'_{\text{Li}}) + E(V^{5'}_{\text{Nb}}) + 3E(V^{\bullet\bullet}_\text{O}) + E(\text{LiNbO}_3)_{\text{unitcell}}$$

根据表 1 所列数据即可得到表 2 结果, 括号内为折算成一个点缺陷的形成能 (Frenkel 对形成能除以 2; Schottky 形成能除以 5).

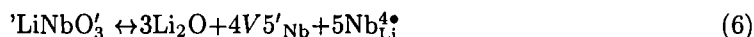
表 2 化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体中 Frenkel 及 Schottky 缺陷的形成能  
Table 2 Formation energies of Frenkel and Schottky defects in  $\text{LiNbO}_3$  crystal

Li Frenkel pair	1.97 (0.98) eV
Nb Frenkel pair	10.31 (5.15) eV
O Frenkel pair	8.67 (4.33) eV
$\text{LiNbO}_3$ Schottky	10.73 (2.15) eV

由表 2 列举的计算结果可以看出, 在化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体中 Li Frenkel 对的形成能最小, 表明它是能量上最为合理的本征缺陷。

### 3 锂缺损组分 $\text{LiNbO}_3$ 晶体中的本征缺陷

且不论偏离化学计量比  $[\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1$ , 组分的  $\text{LiNbO}_3$  晶体实际是如何通过提拉法制备的; 从理论上可以设想锂缺损  $\text{LiNbO}_3$  样品是化学计量比  $\text{LiNbO}_3$  晶体发生  $\text{Li}_2\text{O}$  外扩散的结果. 对于因  $\text{Li}_2\text{O}$  的移出而在样品中相应产生的本征缺陷有三种可能的设想:



按式 (4) 示意的过程, 原为化学计量比的  $\text{LiNbO}_3$  在其内部形成两个锂空位和一个氧空位; 而原先处于空位上的离子移出晶体后构成  $\text{Li}_2\text{O}$  晶体原胞作为外扩散的归宿. 这样可将过程发生前完善晶体的能量写成  $E_{\text{initio}} = E(\text{LiNbO}_3)_{\text{perfect}}$ ; 过程发生后缺陷  $\text{LiNbO}_3$  体系的能量写成  $E_{\text{final}} = E(\text{LiNbO}_3)_{\text{perfect}} + E(\text{Li}_2\text{O})_{\text{u.c.}} + 2E(V'_{\text{Li}}) + E(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})$ . 二者差值为移出一个  $\text{Li}_2\text{O}$  所需的能量  $\Delta E(4)$ :

$$\Delta E(4) = E_{\text{final}} - E_{\text{initio}} = E(\text{Li}_2\text{O})_{\text{u.c.}} + 2E(V'_{\text{Li}}) + E(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) \quad (7)$$

注意到涉及三个  $\text{Li}_2\text{O}$  移出晶体的 (5)、(6) 过程, 除形成缺陷之外还寓意着晶体本身要减少一个  $\text{LiNbO}_3$  晶胞, 所以对由式 (5) 示意的  $\text{Li}_2\text{O}$  外扩散过程有

$$\Delta E(5) = -E(\text{LiNbO}_3) + 3E(\text{Li}_2\text{O})_{\text{u.c.}} + 4E(V'_{\text{Li}}) + E(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}) \quad (8)$$

而对于式 (6) 示意的设想过程有:

$$\Delta E(6) = -E(\text{LiNbO}_3) + 3E(\text{Li}_2\text{O})_{\text{u.c.}} + 4E(V_{\text{Nb}}^{5'}) + 5E(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}) \quad (9)$$

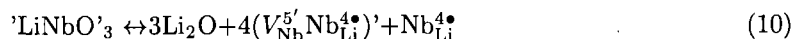
持等效电荷  $-5|e|$  的缺陷  $V_{\text{Nb}}^{5'}$  和等效电荷为  $+4|e|$  的缺陷  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$  相互靠拢有降低能量的趋势. 根据我们的验算, 二者的总缺陷形成能是随它们之间的距离递降的, 见表 3; 即由毗

表 3 铌空位同铌反位处不同距离时的缺陷复合体形成能  
Table 3 Relation between  $V_{\text{Nb}}^{5'}-\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$  distance and formation energy

$V_{\text{Nb}}^{5'}-\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ distance	Infinite	Next-next nearest neighbor	Next nearest neighbor	Nearest neighbor
Total formation energy	14.64eV	12.73eV	12.29eV	9.98eV

邻  $V_{\text{Nb}}^{5'}$  和  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$  所构成的缺陷复合体 ( $V_{\text{Nb}}^{5'} \text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}$ ) 具有二者分别处于孤立状态下形成能之和 (14.64eV) 为更低的能量,  $E(V_{\text{Nb}}^{5'} \text{Nb}_{\text{Li}}^{4\bullet}) = 9.98\text{eV}$ .

于是可进一步设想 Li<sub>2</sub>O 外扩散形成复合体和铌反位缺陷的第四种过程 (实质可视为过程 (6) 的改进):



$$\Delta E(10) = -E(LiNbO_3)_{u.c.} + 3E(Li_2O)_{u.c.} + 4E(V_{Nb}^{5'}Nb_{Li}^{4\bullet})' + E(Nb_{Li}^{4\bullet}) \quad (11)$$

根据经验计算的结果 (见表 1), 即可分别推演以上四种设想过程每外扩散一个 Li<sub>2</sub>O 所需的能量, 见表 4. 为了与前人的研究进行对比, 也列出了 Donnerberg 等人的计算结果 [16].

表 4 一致熔化组分 LiNbO<sub>3</sub> 中四种点缺陷模型所对应的缺陷形成能  
Table 4 Defect energies per Li<sub>2</sub>O of four typical defect models

Process of out-diffusion	$\Delta E(4)$	$\Delta E(5)/3$	$\Delta E(6)/3$	$\Delta E(10)/3$
Calculated by us	4.62eV	3.01eV	10.89eV	4.68eV
Calculated by donnerberg <sup>[16]</sup>	5.82 eV	4.56 eV	15.2 eV	10.7 eV

这个结果说明缺锂组分的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中以形成锂空位和铌反位缺陷过程 (5) 所需能量最低; 即本征缺陷的锂空位模型是能量上最为合理的.

## 4 结果与讨论

1. 根据缺陷形成能经验计算, 在严格化学配比组分 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中, Li Frenkel 对是能学受宠的. 早期对 LiNbO<sub>3</sub> 晶体离子导电率的实验观测得到激活能为 1.1eV<sup>[22]</sup>, 与平均每个 Li Frenkel 缺陷的形成能计算值 0.98eV (Donnerberg 等人的计算值为 0.93eV<sup>[16]</sup>) 有较好的符合.

2. 根据缺陷形成能经验计算, 在偏离化学配比的锂缺损组分 ( $[Li]/[Nb] < 1$ ) LiNbO<sub>3</sub> 晶体中, 有关本征缺陷的锂空位模型是能量上最为合理的.

历史上简单的“氧空位模型”很早就为有说服力的实验证据排除; 代之以“锂空位模型”. 80 年代后期到 90 年代初期受宠的则是“铌空位模型”. 尔后新一轮对一致熔化组分 LiNbO<sub>3</sub> 样品的固体高分辨 NMR 实验观测结果除动摇了早先支持“铌空位模型”的 <sup>93</sup>Nb NMR 实验结果的解释之外, 也得到一些不利于“铌空位模型”的实验事实<sup>[14]</sup>.

除此之外 1992 年 Iyi 等人对四种不同组分 LiNbO<sub>3</sub> 单晶样品的 X-Ray 衍射实验和 TOF 中子粉末样品衍射实验的分析结果支持“锂空位模型”<sup>[23]</sup>. 1993 年 Wilkinson 等人对六个一致熔化组分 LiNbO<sub>3</sub> 粉末样品的 X-Ray 衍射实验分析, 论证 Nb 位是被完全占据的<sup>[24]</sup>. 1994 年 Zotov 等人通过 X-Ray 和中子衍射实验的联合分析结果也是支持“锂空位模型”而断然排除了“铌空位模型”<sup>[25]</sup>.

## 参考文献

- [1] Shapiro Z I, Trunov V K, Shupilov V V. Reagents and Extrapure Substances, Moscow: NIITEKHIM, 1978.
- [2] Zachariasen W H. *Geochem. Vert. Elem.*, 1928, 8: 150-155.
- [3] Matthias B T, Remeika J P. *Phys. Rev.*, 1949, 76: 1886-1889.

- [4] Megaw H D. *Acta Crystallogr.*, 1954, **7**: 187-192.
- [5] Shiosaki J, Mitsui T. *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**: 1057-1062
- [6] Abrahams S C, *et al.* *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, **27**: 997-1002.
- [7] Fay H, Alford W J, Dess H M. *Appl. Phys. Lett.*, 1968, **12**: 89-92.
- [8] Kroger F A. *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland, 1974.
- [9] Lerner P, Legras C, Duman J P. *J. Cryst. Growth*, 1968, **3/4**: 231-236.
- [10] Smyth D M. *Prog. Solid State Chem.*, 1984, **15**: 145-149.
- [11] Abrahams S C, Marsh P. *Acta Crystallogr. Sect., B* 1986, **42**: 61-65.
- [12] Peterson G E, Carnevale A. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**: 4848-4858.
- [13] Prokhorov A M, Kuz'minov Yu S. *Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate*, English Edition, IOP Publishing Ltd, Bristol, 1990.
- [14] Blumel J, Born E, Metzger Th. *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, **55** (7): 589-593.
- [15] Tomlinson S M, Freeman C M, Catlow C R A, *et al.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1989, **85**: 367-371.
- [16] Donnerberg H, Tomlinson S M, Catlow C R A, *et al.* *Phys. Rev., B*, 1989, **40**: 11909-11913.
- [17] Donnerberg H, Tomlinson S M, Catlow C R A, *et al.* *Phys. Rev., B*, 1991, **44**: 4877-4883.
- [18] Catlow C R A, Mackrodt W C. *Computer Simulation of Solids, Lecture Notes in Physics*, Springer, Berlin, 1982, **166**: 3-20.
- [19] 冯少新, 李宝会, 金庆华, 等. *物理学报*, 2000, **49**: 2433-2436.
- [20] 金庆华, 冯少新, 郭振亚, 等. *物理学报*, 1999, **48**: 1261-1268.
- [21] 冯少新, 李宝会, 金庆华, 等. *物理学报*, 2000, **49**: 1307-1311.
- [22] Rauber A. *Current Topics in Materials Science Vol. 1* North-Holland Amsterdam, Amsterdam 1978. 481.
- [23] Iyi N, Kitamura K, Izumi F, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 1992, **101**: 340-345.
- [24] Wilkinson A P, Cheetham A K, Jarman R H. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74** (5): 3080-3083.
- [25] Zotov N, Boysen H, Frey F, *et al.* *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, **55** (2): 145-152.

## Empirical Calculations of the Formation Energies of Point Defects in Lithium Niobate

FENG Shao-Xin, LI Bao-Hui, YANG Zhi, JIN Qing-Hua, GUO Zhen-Ya, DING Da-Tong  
(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The formation energies of point defects in lithium niobate crystals were calculated in terms of the inter-ionic potential parameters and shell model parameters, determined by empirical parameterization. The results show that Li Frenkel disorders are the intrinsic defects in stoichiometric lithium niobate crystals and Li vacancy model is the dominant defect species in congruent lithium niobate crystals.

**Key words** lithium niobate; formation energies of point defects; shell model; empirical calculations