

铌酸锂晶体缺陷研究中的介尺度团簇演变

史国强¹, 陈昆峰², 唐供宾², 胡 卉³, 薛冬峰¹(1. 中国科学院深圳先进技术研究院多尺度晶体材料研究中心, 广东 深圳 518055; 2. 山东大学, 晶体材料国家重点实验室
新一代半导体材料研究院, 济南 250100; 3. 山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 铌酸锂晶体中存在着丰富的缺陷结构, 主要包括 V_{Li} 、 Nb_{Li}^{4+} 、 V_{Nb} 以及 V_O 等点缺陷。缺陷的存在会在很大程度上影响铌酸锂晶体的性质, 如压电、电光、铁电、光折变、非线性光学性质以及激光损伤阈值, 进而影响声表面波、电光调制器、声光调制器、温度/压力/加速度传感器等器件性能。铌酸锂晶体中缺陷形成的主要过程可以归结为以 O^{2-} 为中心的介尺度团簇演变。明确铌酸锂晶体缺陷形成过程中的介尺度团簇演变机制对于缺陷的控制具有十分重要的意义。本文将从缺陷类型、形成能以及介尺度团簇模型研究铌酸锂晶体中缺陷的动态演变过程以及形成机制。最后分析铌酸锂晶体结构中缺陷导致的杂化、再杂化过程, 同时考虑多种自由度的耦合, 为铌酸锂晶体的缺陷控制、快速生长以及性能调控贡献力量。最后举例介绍分析铌酸锂晶体缺陷与性质、功能的关联关系。

关键词: 铌酸锂; 缺陷; 团簇; 介尺度; 动态演变

中图分类号: O616 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1425-14

网络出版时间: 2023-05-16



Evolution of Mesoscale Clusters in Study of Defects in Lithium Niobate Crystals

SHI Guoqiang¹, CHEN Kunfeng², TANG Gongbin², HU Hui³, XUE Dongfeng¹

(1. Multiscale Crystal Materials Research Center, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, Guangdong, China; 2. Institute of New Generation Semiconductor Materials, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 3. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: There are abundant defect structures in lithium niobate crystals, mainly including V_{Li} , Nb_{Li}^{4+} , V_{Nb} and V_O point defects. The existence of defects greatly affects the properties of lithium niobate crystal (i.e., piezoelectric, electro-optic, ferroelectric, photorefractive, nonlinear optical properties and laser damage threshold) as well as the performance of SAW, electro-optic modulator, acousto-optic modulator, temperature/pressure/acceleration sensor and other devices. The main process of defect formation in lithium niobate crystal can be attributed to the evolution of mesoscale clusters centered on O^{2-} ions. It is thus important to understand the evolution mechanism of mesoscale clusters in the defect formation process of lithium niobate crystal for defect control. This paper was to investigate the dynamic evolution process and formation mechanism of defects in lithium niobate crystal from the aspects of defect types, formation energy and mesoscale cluster model. The hybridization and rehybridization process caused by defects in lithium niobate crystal structure was analyzed, and the coupling of multiple degrees of freedom was considered, which contributes to the defect control, rapid growth and performance control of lithium niobate crystal. In addition, the correlation between the defects of

收稿日期: 2022-11-17。 修订日期: 2022-12-16。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51832007); 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(52220105010); 国家自然科学基金中德科学中心 2021 年度中德合作交流项目 (M-0755); 国家自然科学基金青年科学基金项目(52203366); 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2020ZD35); 山东省产业技术研究院研发项目(Z1250020005); 中国博士后科学基金(2021M703363); 广东省基础与应用基础研究基金区域联合基金青年基金(2021A1515110936)。

第一作者: 史国强(1990—), 男, 博士, 助理研究员。

通信作者: 薛冬峰(1968—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-11-17. Revised date: 2022-12-16.

First author: SHI Guoqiang (1990—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: gq.shi@siat.ac.cn

Correspondent author: XUE Dongfeng (1968—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: df.xue@siat.ac.cn

lithium niobate crystal and its properties as well as functions was also analyzed.

Keywords: lithium niobate; defects; clusters; mesoscale; dynamic evolution

铌酸锂晶体是一种多功能人工晶体，在电子技术、光通信技术、激光技术等领域具有十分重要的应用，被称为“光学硅”，并有望在光子学领域替代硅材料^[1–6]。铌酸锂晶体对于光子学的意义重大，基于铌酸锂单晶薄膜的薄膜滤波器、集成光电器件具有明显的性能优势，成为新一代信息和通信的关键材料，人类正在进入“铌酸锂谷”的时代^[7–15]。铌酸锂薄膜的透过窗口宽、线性光电效应和二阶非线性系数较大，是十分理想的光子集成芯片。进一步地利用铌酸锂晶体畴工程制备的周期极化铌酸锂、波导以及导电畴壁在光频率转换、光开关、光调制以及纳米电子器件等领域有重要应用^[3–4]。基于铌酸锂的光子学芯片具有极低光学损耗、光电功能丰富等特点，其在光通信、大数据中心、光量子计算、量子通信、人工智能等各个领域彰显出巨大的应用价值^[16]。因此，通过量子设计实现铌酸锂畴工程的量子调制对于铌酸锂光子集成芯片在低损耗、高速信息处理的量子计算和量子通信方面的应用具有十分重要的意义。

然而，铌酸锂晶体是一种典型的非化学计量比晶体，受原料的杂质、缺陷以及晶体生长过程中的气氛等因素的影响，铌酸锂晶体通常处于缺 Li 的状态。因此铌酸锂晶体中存在着大量的本征缺陷，同时，铌酸锂晶体中的多种自由度的耦合也会对晶体性能产生影响^[17–19]。研究表明，缺陷的存在会在很大程度上影响铌酸锂晶体的性质，如压电、电光、铁电、光折变、非线性光学性质以及激光损伤阈值，进而影响声表面波、电光调制器、声光调制器、温度/压力/加速度传感器等器件性能。因此，明确铌酸

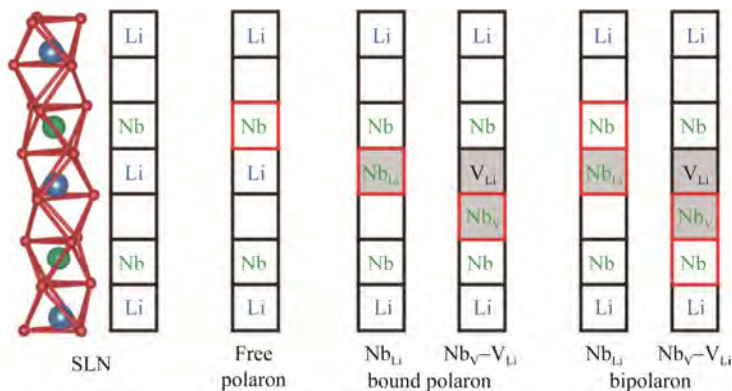
锂晶体缺陷形成过程中的介尺度团簇演变机制对于缺陷的控制以及铌酸锂晶体器件的性能调控具有十分重要的意义。

本文将从铌酸锂晶体缺陷的类型、形成能、团簇演变以及缺陷对铌酸锂性质影响的角度出发，论述铌酸锂晶体缺陷研究中的介尺度团簇演变机制。

1 铌酸锂晶体缺陷

1.1 缺陷类型与模型

人们最初提出了铌酸锂晶体中存在着 V_{O} 、 V_{Li} 、 Nb_{Li}^{4+} 和 V_{Nb} 这几种缺陷类型^[20]。由于有详细的 X 射线实验数据的支持， Nb_{Li}^{4+} 和 V_{Nb} 缺陷类型是被广泛认可的。因此，本文主要介绍铌酸锂晶体中的 V_{Li} 、 Nb_{Li}^{4+} 和 V_{Nb} 缺陷类型(图 1)^[21]。对于计量比铌酸锂，沿三重对称轴的堆叠顺序是 ...-Li-Nb-□-Li-Nb-□-... 的周期性重复，如图 1 所示。由于铁电畸变破坏了反转对称性，阳离子偏离了氧八面体的几何中心，在垂直方向上产生了一定的位移，若结构中不存在缺陷，额外引入电子将定位在 Nb 原子上，如图 1 中的红色正方形所示。连同由此产生的晶格弛豫，这产生了自由极化子；另一方面，同成分熔融的铌酸锂具有高浓度的 Nb_{Li} 反位缺陷，在这种情况下，一个额外引入的电子将定位在缺陷位置，从而产生如图 1 所示的束缚极化子。 Nb_{Li} 反位原子也可以迁移到下一个空氧八面体中，产生 V_{Nb} - V_{Li} 缺陷对。这种配置同样可以容纳束缚极化子。如果向结构中引入 2 个电子，那么将在反位或缺陷对处形成双极化子(图 1)。



Black square represents an oxygen octahedron, while the red square represents a bipolaron; Grey fill highlights the deviation from the stoichiometric solids.

图 1 铌酸锂的堆叠顺序：化学计量比晶体、自由极化子、 Nb_{Li} 反位缺陷或 Nb_V - V_{Li} 缺陷对处的束缚极化子、 Nb_{Li} 反位缺陷或 Nb_V - V_{Li} 缺陷对处的双极化子^[21]

Fig. 1 Stacking order of lithium niobate: stoichiometric crystal, free polaron, bound polaron at Nb_{Li} antipodal defect or Nb_V - V_{Li} defect pair, Nb_{Li} antipodal defect or bipolaron at Nb_V - V_{Li} defect pair^[21]

Lerner 等在 1968 年提出了 V_{Li} 模型^[20], 该模型认为同成分熔融铌酸锂晶体中不存在 V_O , 而生长晶体过程中的外部因素的影响导致晶体结构中缺少 Li, 形成 V_{Li} 。该模型认为, 会有一部分 Nb 进入 V_{Li} 平衡电荷, 形成的化学结构式为 $[Li_{1-5x}V_{4x}Nb_x]NbO_3$ 。根据该模型, 铌酸锂晶体结构在 x 约等于 0.02 时仍保持稳定, 并且在 $x=0.018$ 时一致熔化。

图 2 为同成分熔融铌酸锂晶体缺陷结构的代表性模型^[22]。同样, Peterson 和 Carnevale 于 1972 年提出的 V_{Nb} 模型是基于铌酸锂晶体中不存在 V_O ^[23]。在 V_{Nb} 模型中, 铌酸锂晶体中缺锂形成的空位全部由 Nb 所占据, 形成 Nb_{Li}^{4+} , 同时结构中会形成相应数量的 V_{Nb} 进行电荷平衡, 此种结构模型的化学式可表示为 $[Li_{1-5x}Nb_{5x}][Nb_{1-4x}V_{4x}]O_3$ 。但随着研究逐渐深入, 人们发现 V_{Nb} 模型的支撑证据存在着一些问题, 导致人们对 V_{Nb} 缺陷模型的接受程度开始降低。

1.2 缺陷与性质

材料中的固有缺陷对其光学特性会产生显著影响, 会直接影响器件性能。 Nb_{Li}^{4+} 缺陷充当电子陷阱位点并形成极化子(Nb_{Li}^{4+})和双极化子($Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Li}^{4+}$)态是造成光折变损伤的原因^[22]。这些缺陷和杂质的存在会导致光致折射率变化, 从而导致光学畸变、相位调制、布拉格散射和绿光诱导红外吸收(GIIRA)等^[22-25], 因此, 当晶体受到强烈的可见辐射时, 非线性相互作用的效率会降低。由于这些缺陷, 在富

含缺陷的同成分熔融铌酸锂晶体中, 非线性光学系数、线性电光系数等光学特性的值较低(表 1)^[22]。近期研究表明, 当铌酸锂晶体中的 Li/Nb 比例接近 1 时, 其将具有更为完整的晶格结构, 在很多方面都有较大进步, 包括矫顽场降低至约 4 kV/mm, 电光系数 γ_{22} 提高至约 10 pm/V, 光折变性能提升更为明显, 约为 1 个数量级(1 mW/cm² 光强)^[22]。因此, 现在的研究有很大一部分精力集中在合成近化学计量的铌酸锂晶体, 即控制铌酸锂晶体中缺陷的形成。以上结果表明, 控制铌酸锂晶体中的缺陷对于高质量、高性能铌酸锂晶体器件是一个十分重要的研究方向。

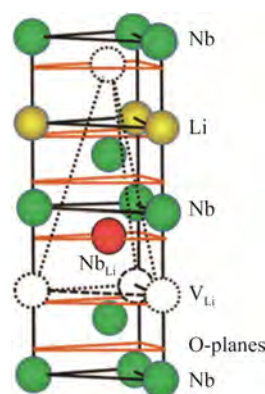


图 2 同成分熔融铌酸锂晶体的缺陷结构示意图^[22]
Fig. 2 Defect structure diagram of congruent lithium niobate crystal^[22]

表 1 同成分熔融铌酸锂和近化学计量比铌酸锂晶体的一些性质^[22, 24-25]

Table 1 Some properties of congruent lithium niobate and near stoichiometric lithium niobate crystals^[22, 24-25]

Parameters	Mole ratio (Li ₂ O: Nb ₂ O ₅)	Nonlinear optical coefficient @ $\lambda=$ 633 nm/(pm·V ⁻¹)	Linear electrooptic coefficients @ $\lambda=$ 1 064 nm/(pm·V ⁻¹)	Coercive field @ room temperature/(kV·mm ⁻¹)
Congruent lithium niobate	48.6: 51.4	$d_{13}=6.1$ $d_{33}=34.1$	$r_{31}=10.0$ $r_{33}=31.5$	About 21
Near- stoichiometric lithium niobate	49.9: 50.1	$d_{13}=6.3$ $d_{33}=44.0(33\% \text{ Hinger})$	$r_{31}=10.4$ $r_{33}=38.3(22\% \text{ Higher})$	<4(80% Lower)

1.3 缺陷表征

表征铌酸锂晶体结构中缺陷对于确定缺陷类型以及缺陷结构意义重大, 同时也为控制缺陷提供了实验基础。铌酸锂晶体结构中主要存在 V_{Li} 、 Nb_{Li}^{4+} 和 V_{Nb} 缺陷, 由于铌酸锂晶体结构的复杂性, 以及实验仪器本身分辨率的限制, 通常较难直接观测到缺陷结构信息, 通常需要多种分析手段联用进行研究。表征手段主要包括 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱、电子顺磁共振谱(EPR)、OH⁻吸收谱以及核磁共振(NMR)等。在近期工作中, Chen 等通过 XRD 结合理论模拟分析了近计

量比铌酸锂样品中的缺陷结构^[26]。

图 3 为测量和模拟的 XRD 谱。由图 3a 可见, (012)衍射峰出现在 23.65°~23.69°, 此外, (024)、(214)和(300)处的衍射峰劈裂为 2 个峰。为探究近计量比铌酸锂中的缺陷类型, 该研究通过理论模拟研究包含不同缺陷类型的铌酸锂 XRD 谱(图 3c)。结果表明, V_{Li} 点缺陷和 V_{Nb} 缺陷对铌酸锂晶格影响不大, 而 Nb_{Li}^{4+} 反位缺陷导致 32.3°处的特征峰发生轻微劈裂, 这种现象表明 Nb_{Li}^{4+} 会导致严重的局部晶格畸变, 可以通过在其相邻位置形成 V_{Nb} 缺陷来弥补。通过模拟 XRD 谱可以验证, 引入 $Nb_{Li}^{4+}+V_{Nb}$ 缺陷

后, (104) 处的衍射峰变为单峰。此外, 48.5° 处的 (024) 峰差异表明这些缺陷类型会引起 XRD 谱的变化。对于包含 V_{Li} 和 V_{Nb} 点缺陷的结构, 其 (024) 处的衍射峰与计量比铌酸锂相似。然而, 当缺陷类型为 $Nb_{Li}^{4+} + V_{Nb}$ 时, (024) 处的衍射峰开始分裂, 可能原因是 Nb 通过形成 Nb_{Li}^{4+} 缺陷占据 Li 位点, 或 Nb 迁移到 Li 空位, 这表明阳离子混合会导致 Li 位点的局部变形, 这可能会导致 (024) 处衍射峰的分裂。此外, Raman、XPS 和 EPR 通常也用来研究铌酸锂

晶体中的缺陷, 如通过晶体本征缺陷相关的 738 cm^{-1} Raman 谱线确定铌酸锂晶体中的 V_{Li} 缺陷。随着表征技术的发展和仪器分辨率的提高, 目前已经发展出了更适宜于研究微观缺陷的表征手段, 如球差电镜。通过球差电子显微镜可以在原子级尺度上观察铌酸锂晶体中的缺陷, 同时结合电子能量损失谱 (EELS) 可以观察到缺陷位点附近的电子结构的变化, 明确缺陷对结构中的杂化和再杂化的影响, 进而研究缺陷的介尺度团簇演变。

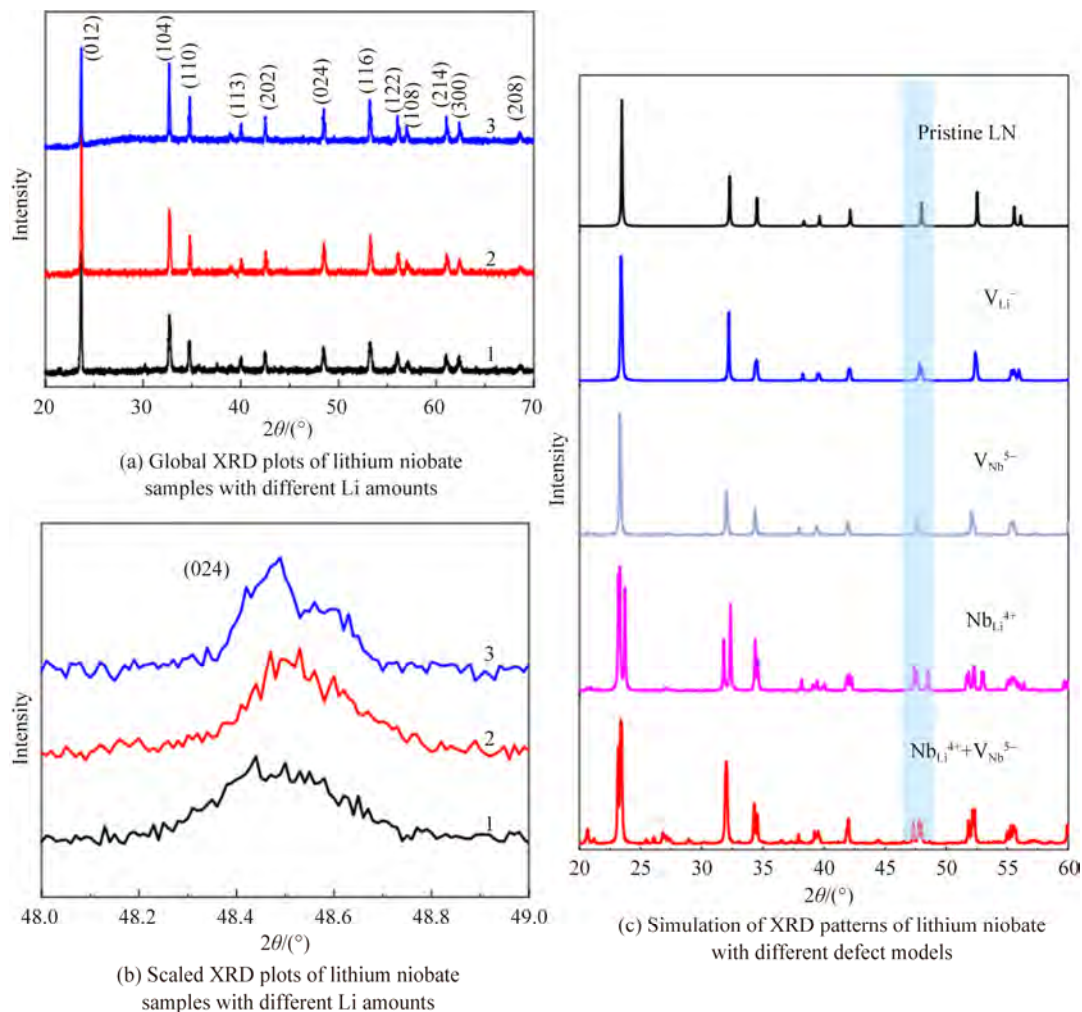


图3 测量和模拟的 XRD 谱^[26]

Fig. 3 XRD patterns of measurement and simulation^[26]

2 铌酸锂晶体缺陷的形成机制

2.1 缺陷的介尺度团簇演变机制

铌酸锂晶体结构中的本征缺陷形成于晶体生长制备过程。铌酸锂晶体的结构中是由一系列氧八面体以共三角氧平面的形式堆垛, 公共面与氧八面体的 3 重对称轴垂直, 然后不同的堆垛再以八面体共

棱的形式连接^[27, 28]。铌酸锂晶体中, 氧八面体共面连接, 在 c 方向以“...-Li-Nb-□-Li-Nb-□-...”的形式填充原子, 这样形成的结构不够稳定, 结构中直接包含空位, 导致结构趋于混乱, 因此容易形成本征缺陷^[27–28]。从缺陷形成过程进行分析, 铌酸锂晶体中的缺陷不能作为 1 个孤立的位点来考虑, 将缺陷的形成作为 1 个介尺度团簇的动态形成过程进行

分析, 主要包括缺陷对周围配位环境的影响, 缺陷引起的晶格的膨胀与紧缩, 以及缺陷对晶体局域电子结构的影响等方面。

图 4 为基于以 O^{2-} 为中心的铌酸锂晶体缺陷模型, 铌酸锂晶体中的本征缺陷包括 V_{Li} 、 Nb_{Li}^{4+} 以及 V_{Nb} , 本征缺陷存在将导致配位环境的变化, 缺陷周围的结构发生畸变, 表现为键长的改变^[28-37]。同时, 铌酸锂晶体中的 Li 位被金属阳离子取代后, 也将引起周围原子配位环境的变化。图 4 分析了铌酸锂晶体结构中所有可能的点缺陷, 这些点缺陷可能会在晶体

结构中共存, 点缺陷之间相互聚集, 形成缺陷团簇。点缺陷向介尺度缺陷团簇演变的过程即是铌酸锂结构中介尺度缺陷形成的过程, V_{Nb} 点缺陷与位点周围的 Li—O 基团形成介尺度团簇, V_{Li} 点缺陷与位点周围的 Nb—O 基团进一步作用, Nb_{Li}^{4+} 点缺陷的存在影响了 Nb—O 键的键长, 最终稳定成介尺度 Nb_{Li}^{4+} 介尺度缺陷团簇。同时, 铌酸锂结构中的 Li 位也容易被金属阳离子所取代, 形成占位离子缺陷, 占位离子价态也会影响缺陷位点周围介尺度团簇的键价状态。以上过程可以归结为介尺度团簇动态演变过程。

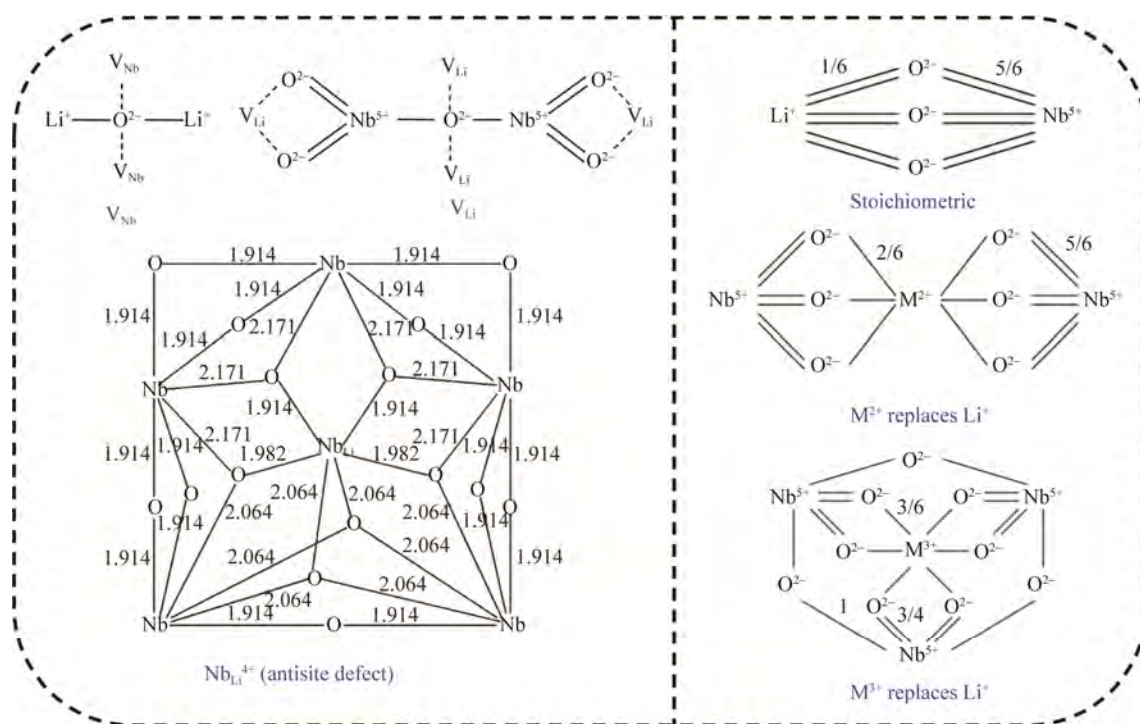


图 4 铌酸锂晶体中的本征缺陷以及离子取代的键合图^[28-37]

Fig. 4 Intrinsic defects in lithium niobate crystals and bond graphs of ion substitution^[28-37]

通常情况下, 商用铌酸锂晶体是通过提拉法生长的并且是同成分熔融的, 即熔体中的成分与晶体中的成分相同[48.6%(摩尔分数) Li_2O]。由于晶体偏离了计量比的组分, 铌酸锂晶体结构中存在大量的本征缺陷, 这些缺陷对光谱敏感, 因此, 通过研究由同成分熔融铌酸锂晶体向计量比铌酸锂晶体 (50% Li_2O) 转变的光谱变化可以分析出铌酸锂晶体结构中的缺陷的动态演变过程^[38]。由于同成分熔融铌酸锂晶体大量缺锂, 晶体中存在不同种类的与非化学计量相关本征缺陷, 如锂空位和铌反位(通常由锂离子占据 A 位), 以及铌空位(铌离子的位置 B 上)。这些本征缺陷是确保单胞电荷中性所必需的。研究并控制本征缺陷至关重要, 因为缺陷的存在对电极化和光学特性也有重要作用。本征缺陷的性质和数

量取决于不同的结构模型, 但是这个问题始终存在争议。通常认为, 铌反位补偿了 Li 空位, 导致了铌空位的产生。Raman 光谱是探测晶体结构的本征缺陷的强有力的手段^[38]。

从物理角度角度, Raman 峰展宽随组成的变化与本征缺陷机制有关, 本征缺陷逐渐补偿了同成分熔融铌酸锂晶体的 Li 缺陷^[38]。频率随组成的变化可以提供关于本征缺陷形成机制的额外信息。如图 5a 所示, 声子 $A_1(TO_2)$ 的频率首先随着 Li_2O 的增加而剧烈增加, 然后在临界组分 Xc 上(约为 49.2%)几乎保持不变^[38]。在某些工作中, 临界成分也被用来解释未掺杂晶体中某些光学性质的突变。与 Nb 亚晶格相关的声子 TO1 频率的首次增加与该位置上的 Nb 空位的完全消失直接相关, 然后对于高于 Xc 以上的

组分, 其仅被 Nb 离子占据, 解释了饱和频率值。通过温度相关的 Raman 特性, 可以进一步反应铌酸锂结构中的缺陷特征^[26]。随着温度升高, Raman 谱线变宽, 同时一些特征峰会消失。如图 5b~图 5c 所示, 随着温度的升高, E(LO)频率降低, 线宽增加。化学键越强, 频率越高。随着温度的升高, Nb—O 和 Li—O 键都变弱。在整个温度范围内, 近化学计量比铌酸锂

的线宽最小, 这表明它是最稳定的结构。同成分熔融铌酸锂中的无序是由 V_{Li} 和 Nb_{Li}^{4+} 这 2 种点缺陷引起的。从化学计量比到同成分熔融铌酸锂, 晶格中的无序度会增加。同成分熔融铌酸锂的 Raman 光谱比近化学计量铌酸锂中的谱带宽。样品 1 比样品 2 和样品 3 频率降低更加明显。表明同成分熔融铌酸锂的局部结构(缺陷、介尺度缺陷团簇)对外部温度更加敏感。

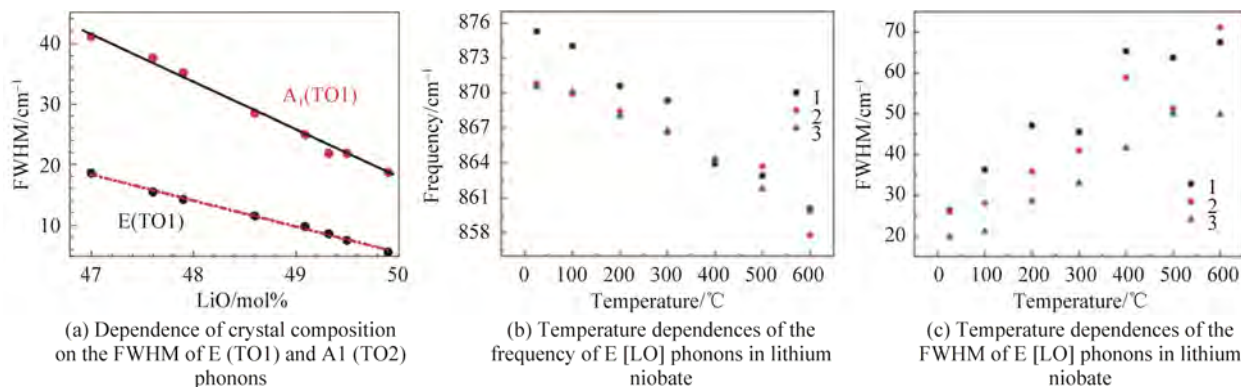


图 5 (a)晶体成分与 E(TO1)和 A1(TO2)声子的半峰宽的依赖关系。同成分熔融对应于 $X=48.6\%$, 化学计量对应于 $X=50\%$ ^[38]。铌酸锂晶体中 E[LO](b)声子的频率和(c)半峰宽的温度依赖性^[26]

Fig. 5 (a) Dependence of crystal composition on the FWHM of E (TO1) and A1 (TO2) phonons. Congruent corresponds to $X=48.6\%$, and stoichiometry corresponds to $X=50\%$ ^[38]. Temperature dependences of the frequency (b) and FWHM (c) of E[LO] phonons in lithium niobate^[26]

2.2 缺陷导致的杂化、再杂化

通过以上分析发现, 对铌酸锂晶体结构中团簇的捕捉可以更加直观分析缺陷的形成机制。铌酸锂晶体结构中的缺陷形成会导致缺陷位点附近原子杂化的改变, 并诱导再杂化。通过光谱方法追踪缺陷团簇的动态形成过程对于控制缺陷是十分重要的。但是, 进一步明确缺陷形成机制则需要研究铌酸锂晶体的电子结构, 研究其杂化、再杂化过程, 明确缺陷形成的介尺度团簇演变机制。

生长铌酸锂晶体的过程中, 采用较高的合成温度, 容易造成碱金属 Li 的挥发, 使铌酸锂的组分偏离化学计量比, 导致晶格中存在大量的 Li 空位缺陷和 Nb 反位缺陷。Xu 等的工作通过制备不同 Li 摩尔分数比的铌酸锂样品(样品标记为 L46, L47, L48, L49, L50 和 L51), 探究 Li 含量对结构的影响, 并结合理论计算研究结构中的杂化和再杂化^[39]。该工作结合 X 射线衍射和中子衍射研究了不同 Li 含量的铌酸锂晶体的结构变化。在铌酸锂晶体结构中, 八面体是以 $\square$ 、Li、Nb、 $\square$ 、Li、Nb.....的顺序排列的, Li 八面体和 Nb 八面体之间通过共面的方式连接, 如图 6 所示的 O2 平面^[39]。随着 Li 含量的改变, 晶体结构中 Li—O 键和 Nb—O 键的键长都发生了变化, 其中 Li—O2 的键长变化较为明显(2.231~2.249

Å、0.88%), 而其他键的键长只产生了细微的变化。同时键角也发生了变化, 其中 $\angle O2-Li-O2$ 从 75.15° 减小到 74.88° ; $\angle O3-Li-O3$ 从 108.40° 增加到 108.86° ; $\angle O1-Nb-O1$ 从 100.17° 减小到 99.51° ; $\angle O2-Nb-O2$ 从 79.39° 增加大 79.95° , 这些结构特征通过降低 Li 含量减少了 LiO_6 和 NbO_6 八面体的离子位移极化, 主要是通过改变 LiO_6 的键长(特别是 Li—O2)和 NbO_6 的键角(特别是 $\angle O2-Nb-O2$)的键角。以上结果表明, 降低 Li 含量可以降低 LiO_6 和 NbO_6 八面体的畸变和极化。在铌酸锂晶体结构中, 微观结构对 Li 含量变化较敏感, Li 含量偏离计量比导致结构产生畸变, 在结构中引入缺陷, 而这些微观结构的变化将导致缺陷位点附近的团簇结构的畸变, 导致杂化和再杂化的改变。

铌酸锂晶体结构中缺陷的介尺度团簇演变最直接的表现是杂化和再杂化的改变。铌酸锂晶体结构的非化学计量比将影响电子结构, 因此选择了图 7 中 3—4—5—6 的 Li 空位缺陷构象计算铌酸锂晶体的态密度(DOS), 通过对比 L47 和 L50 的 DOS 来说明缺陷对铌酸锂晶体结构中的杂化影响^[39]。从图 7 可以看出, 具有缺陷的 L47 的 Nb d 轨道和 O p 轨道明显重叠, 包括 0.21~0.80、2.05~3.25 以及 6.44~7.31 eV 的费米面以上的区域以及 -4.94~ -7.16 eV 的 Fermi

面以下的区域^[39]。而且, L47 的 Nb 和 O 的 DOS 峰发生展宽, 表明轨道的离域性增强, Nb—O 键的强度增强。通过分析 DOS 计算结果, 铌酸锂晶体结构中的缺陷的存在导致晶体局部的结构畸变, 导致局

域对称性破缺, 进而带来的影响便是晶体结构内部能量域的变化, 表现在电子结构方面便是原子间的杂化的改变, 缺陷附近介尺度结构的再杂化也随之发生变化。

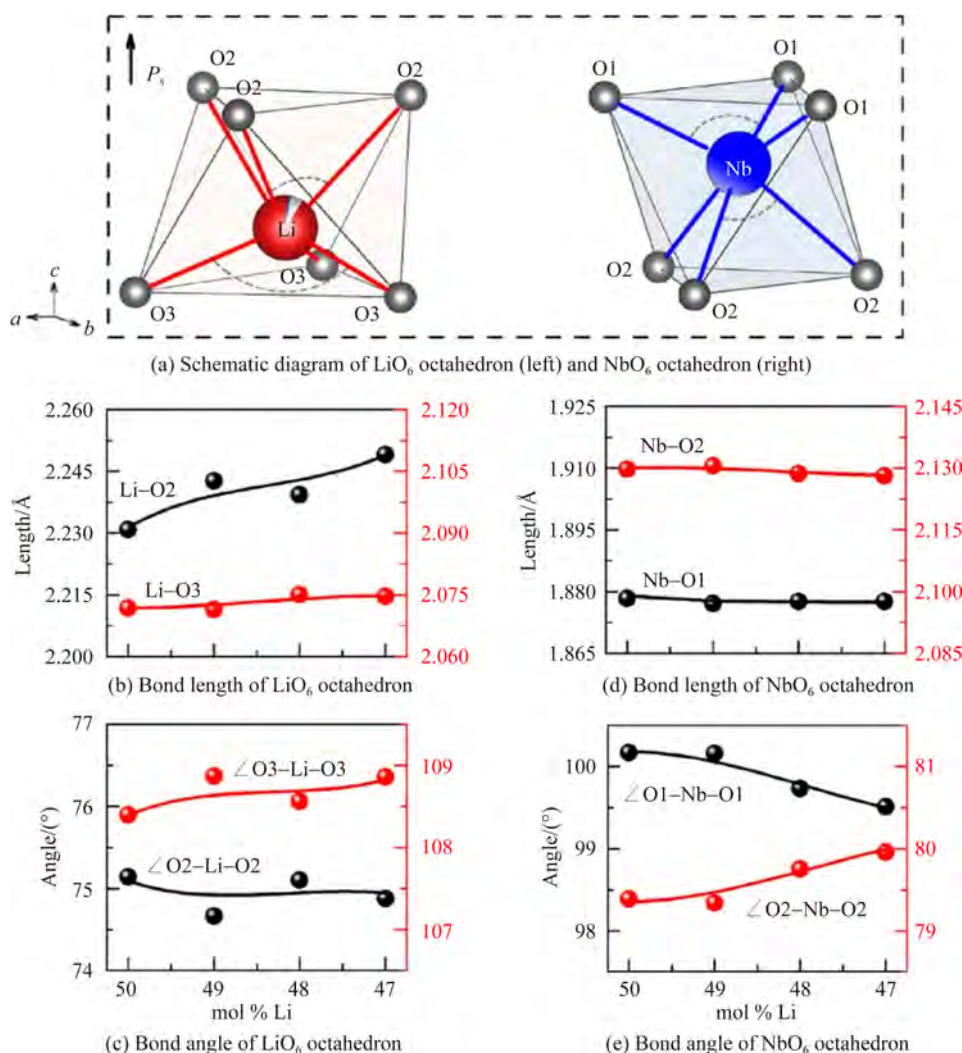


图 6 LiO_6 八面体和 NbO_6 八面体的键长和键角随 Li 摩尔分数的降低而变化(即 Li 空位增加): (a) LiO_6 八面体(左)和 NbO_6 八面体(右)的示意图; (b, c) LiO_6 八面体的键长和键角(b 中的 Li—O2 和 Li—O3 和 c 中的 $\angle \text{O2-Li-O2}$ 和 $\angle \text{O3-Li-O3}$); 以及(d, e) NbO_6 八面体的键长和键角(Nb—O1 和 Nb—O2, 在 d 中, $\angle \text{O1-Nb-O1}$ 和 e 中的 $\angle \text{O2-Nb-O2}$)^[39]

Fig. 6 Bond length and bond angle of LiO_6 octahedron and NbO_6 octahedron change with the decrease of Li mole% (i.e. Li vacancy increases): (a) Schematic diagram of LiO_6 octahedron (left) and NbO_6 octahedron (right); (b, c) bond length and bond angle of LiO_6 octahedron (Li—O2 and Li—O3 in b and $\angle \text{O2-Li-O2}$ and $\angle \text{O3-Li-O3}$ in c); And bond length and bond angle of (d, e) NbO_6 octahedron (Nb—O1 and Nb—O2, in d, $\angle \text{O1-Nb-O1}$ and $\angle \text{O2-Nb-O2}$ in e)^[39]

3 铌酸锂晶体缺陷与性质性能关系

铌酸锂晶体中点缺陷(如反位铌缺陷($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$)、空位锂缺陷(V_{Li}^-))、位错、亚晶界等都会对压电、铁电、光学性能有影响, 但是每种缺陷的影响机制及程度都是不同的。

3.1 缺陷与压电性能

利用铌酸锂晶体的压电性能, 可以制作通讯用的 SAW、BAW 器件以及传感器件等。在声学器件

应用中, 铌酸锂晶体声速具有各向异性, 例如沿着 X 轴的声速 3 982 m/s, 垂直 X 轴的声速为 3 675 m/s。声速与晶体结构、缺陷关联。固体中声波频率增加而使得声波波长与晶体的原子或离子间距离可以比拟时, 晶体将不能看作连续体, 每个原子的振动状态和它邻近的原子振动状态有明显不同, 因而必须直接考虑点阵结构对声传播的影响, 这时, 声波传播速度也将随声波频率而变化, 晶体中存在的点缺陷、孪晶、位错等也会直接影响声速^[40]。

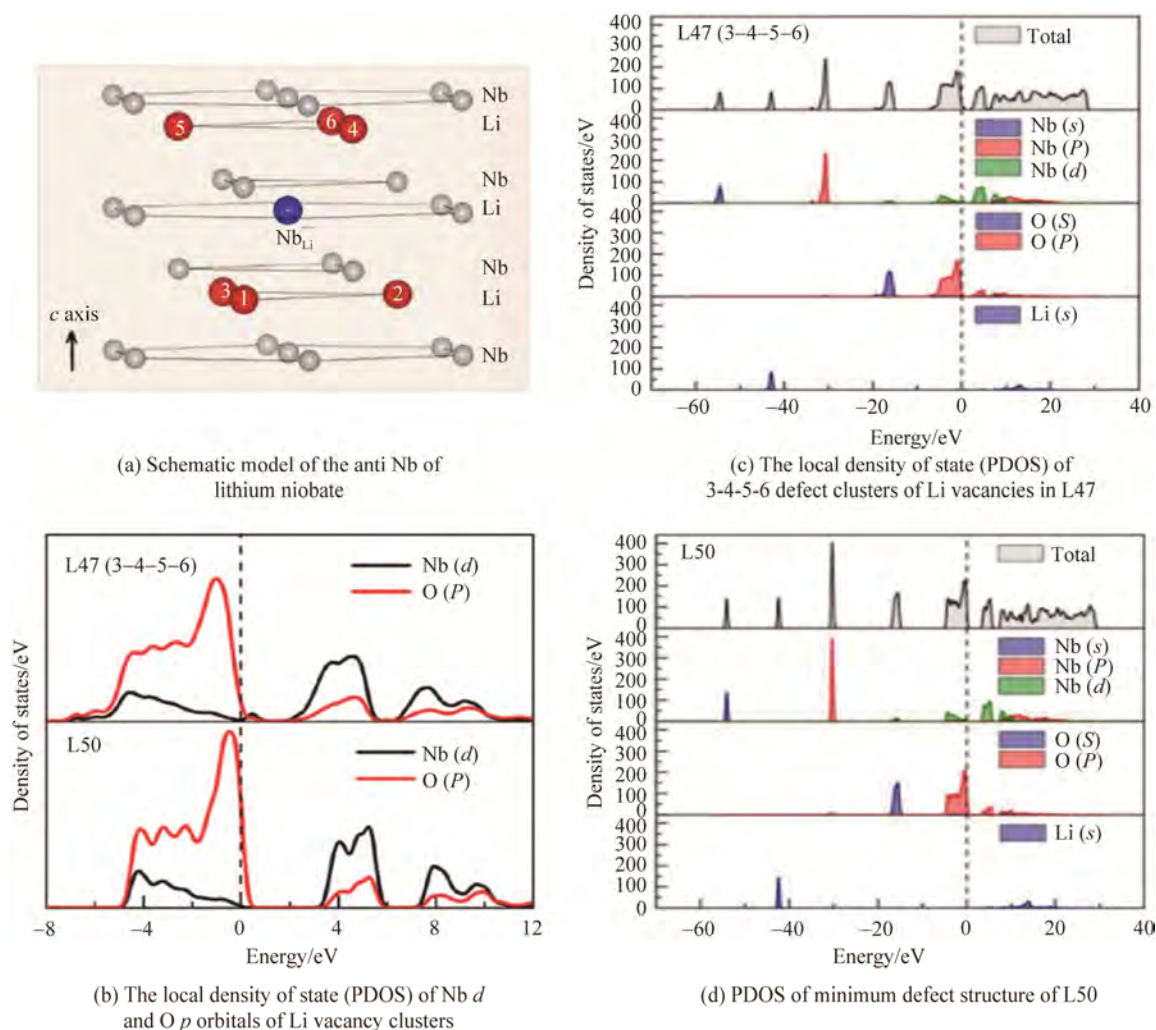


图 7 (a) 缺 Li 的铌酸锂(Li 和 Nb, 灰球)结构的反位 Nb(蓝球)和第一相邻壳层中 Li 空位分布(6 个可能的分布, 用数字 1-6 标记; 红球)的示意图模型。为了展示清晰, 未显示 O 原子。(b) 3-4-5-6 缺陷分布的 Li 空位的缺陷团簇(L47, 上图)和最小缺陷结构(L50, 底图)的 Nb *d* 和 O *p* 轨道的局域态密度(PDOS)。(c) L47 的 Li 空位的 3-4-5-6 缺陷团簇的局域态密度(PDOS)。(d) L50 的最小缺陷结构的 PDOS^[39]

Fig. 7 (a) Schematic model of the anti Nb (blue ball) of lithium niobate (Li and Nb, grey ball) structure lacking Li and Li vacancy distribution (6 possible distributions, marked with numbers 1-6; red ball) in the first adjacent shell. O atoms are not shown for clarity. (b) The local density of state (PDOS) of Nb *d* and O *p* orbitals of Li vacancy clusters (L47, top figure) with 3-4-5-6 defect distribution and minimum defect structure (L50, bottom figure). (c) The local density of state (PDOS) of 3-4-5-6 defect clusters of Li vacancies in L47. (d) PDOS of minimum defect structure of L50^[39]

压电晶体共振频率的时间稳定性包括短期稳定性和长期稳定性^[41]。短期共振频率稳定性需要材料具有热稳定性和低声损耗(*Q* 因子)。长期共振频率稳定性需要材料具有稳定的物理化学性质。声损耗与晶体品质有关, 如点缺陷和扩展缺陷的密度。大部分点缺陷会改变材料物理参数的温度系数, 同时可能会增加声或介电损耗。高温熔体生长的铌酸锂晶体含有很多缺陷, 在器件应用中, 这些缺陷还会受到温度场、应力场、电场的影响而发生移动。点缺陷(内在的和杂质相关的)会影响压电系数, 并增加声损失。一些扩展缺陷(如孪晶、固体/液体包裹

体、亚晶粒边界)的影响机制可能与缺陷性质有关, 它们通过声波反射、边界处声波转变、改变声速等方法影响压电性能。

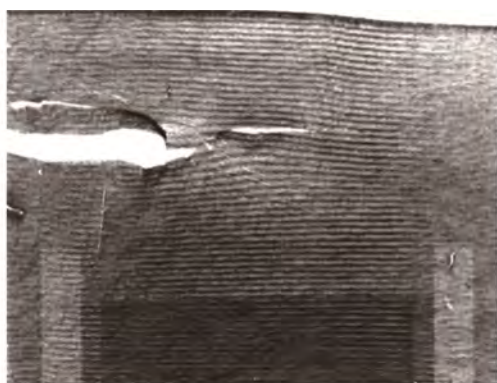
压电系数是晶体对称性的函数。机械刚度系数随温度升高而降低, 而介电常数随温度升高而增加。这与材料随温度软化从而降低声子速度的理解是一致的。晶体结构的热膨胀允许更大的介电位移, 从而具有更高的介电常数。在大于 750 °C, 铌酸锂压电性质降解机制可以排除离子或空位电导率作为影响高频压电行为^[42]。弹性系数的虚部可能受锂离子和质子在晶体内部的迁移影响。X 射线光

电子能谱揭示了晶体结构中存在一些缺陷。虽然这些缺陷只能微弱地控制压电系数的大小,但它们会影响弹性性能,即使在相对较低的温度范围内也是如此^[43]。

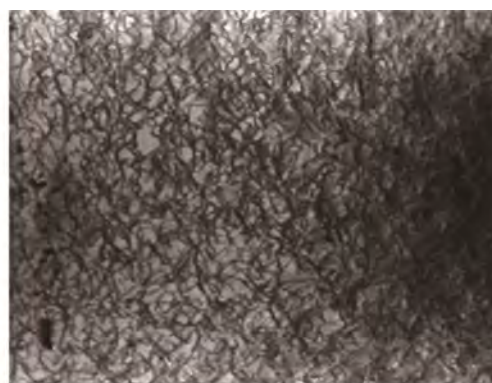
铌酸锂晶体中含有高密度的位错和常见的亚晶粒。图 8a 为 Y-Z SAW 延迟线的反射形貌图,展示出亚晶界^[41],白色和一些黑色对比是由于亚颗粒图像的分散或重叠。由于位错而导致的较大取向变化导致 SAW 振幅分布的改变。考虑到白色对比度、矩形板的上边缘(直线和沿 X 轴定向)的图像,很容

易理解声波方向变化。亚晶界可能会引起大量的压电能量耗散。图 8b 为 Z 向铌酸锂晶体透过形貌图。可以看出位错形成以特定分布(多边形化)为特征的密集网络^[42]。尽管观察到大量扩展缺陷,但在许多铌酸锂和钽酸锂样品中测量到的声衰减极低。

在铁电畴壁处的缺陷会影响铌酸锂晶体的介电和机械共振。图 9a 在 30 kHz 处出现最大的弛豫共振峰,但是退火后的样品该弛豫共振峰消失^[44]。30 kHz 处共振峰可能是由非平衡带电极化子如 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 造成的。退火后,单畴铌酸锂中的缺陷重排,使弛豫

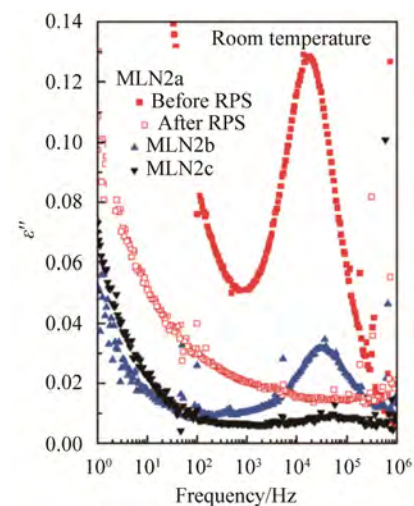


(a) Reflection topography of subgrain boundary in Y-cut lithium niobate SAW delay line (14 mm in x direction; 14 mm in z direction)

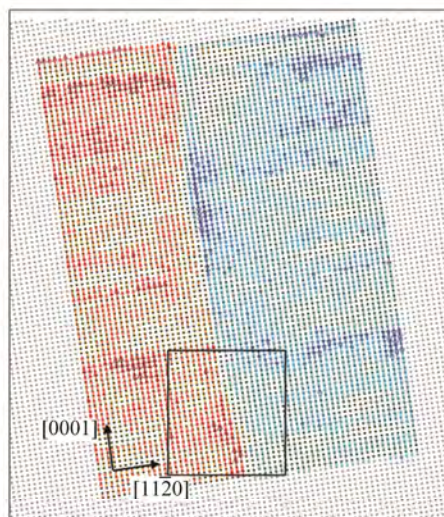


(b) Transmission topography of Z-cut lithium niobate (6 mm×7.3 mm)

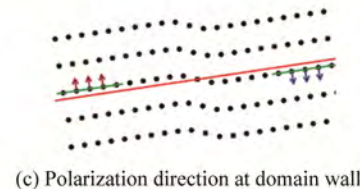
图 8 (a) Y-切铌酸锂 SAW 延迟线中的亚晶界反射形貌图(x 向 14 mm; z 向 14 mm), (b) Z-切铌酸锂透射形貌图(6×7.3 mm)^[41]
Fig. 8 (a) Reflection topography of subgrain boundary in Y-cut lithium niobate SAW delay line (14 mm in x direction; 14 mm in z direction), (b) transmission topography of Z-cut lithium niobate (6 mm×7.3 mm)^[41]



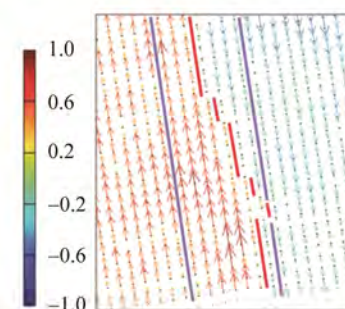
(a) Imaginary part of dielectric constant of lithium niobate crystal sample at room temperature



(b) 90 row atomic domain structure



(c) Polarization direction at domain wall



(d) "Head to head" and "tail to tail" polarization structure at bent domain wall

图 9 (a) 室温下铌酸锂晶体样品的介电常数虚部^[44]。(b) 90 行原子畴结构, (c) 畴壁处极化方向, (d) 弯折畴壁处出现“头对头”和“尾对尾”极化结构^[45]

Fig. 9 (a) Imaginary part of dielectric constant of lithium niobate crystal sample at room temperature^[44], (b) 90 row atomic domain structure, (c) polarization direction at domain wall, (d) "head to head" and "tail to tail" polarization structure at bent domain wall^[45]

消失。周期极化的铌酸锂在退火后,介电弛豫依然存在。这是因为铁电畴壁带有电荷,能够稳定这些带电缺陷结构,如 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 、 V_{Li}^{-} 。通过球差电镜,证明 LiNbO_3 中的铁电畴壁遵循 180° 壁的预测(图 9b)^[45]。即使对于平衡畴壁,也发现畴壁局部蜿蜒产生相对于铁电极化倾斜的局部畴壁方向(图 9c)。这些蜿蜒曲折产生混合扭结和偶极,其中铁电偶极子朝向头对头或尾对尾(图 9d)。这些局域畴壁结构必然会产生局部电荷,不会破坏整体畴壁配置的稳定性,但是畴壁会积累和稳定铌酸锂中的带电缺陷。

3.2 缺陷与电光性能

铌酸锂晶体的电光效应也与晶体结构中的缺陷有着密切的关系,这主要是通过折射率联系起来的。折射率与原子浓度有着密切的关系,因此,晶体结构中的缺陷会直接影响其折射率。

光在真空中的速率和在介质中速率的比值称为该介质的折射率(n),见式(1)。

$$n=c/v=(\epsilon_r)^{0.5} \quad (1)$$

其中: c 为光在真空中的速率; v 为相速度; ϵ_r 为相对介电常数。

$$\epsilon_r=1+N\alpha/\epsilon_0 \quad (2)$$

其中: α 极化率; N 为单位体积的分子个数。由式(1)和式(2)可知,介质越密,折射率越高,光在其中传播的速度就越慢,光波频率保持不变。在晶体材料中,不同方向上原子的排列和原子间的化学键各不相同,折射率随着原子浓度和极化率的增大而变大。

外加电场导致材料折射率发生变化产生了电光效应。施加的电场扭曲了物质分子或者原子中电子运动状态,或者扭曲了晶体结构,从而改变了晶体的光学属性。晶体内引入应力时,晶体折射率会发生变化,此即为光弹效应。应力改变了晶体的密度,扭曲了化学键(并因此改变了电子轨道),从而改变了晶体折射率。由表 2 可以看出, Li 含量减小,锂空位 V_{Li} 和反位铌 Nb_{Li} 浓度增加,电光系数增大^[46–47]。随着 Li 浓度减小,本征缺陷增多,反位缺陷浓度增大,较大的离子极化率导致大的介电常数,导致电光系数增大。相反,化学计量比铌酸锂中,缺陷减少,晶格结构趋于有序,电光系数减小。

铌酸锂晶体中存在的杂质和缺陷可以是电荷的施主或受主。当晶体在调制光的辐照下,杂质或缺陷

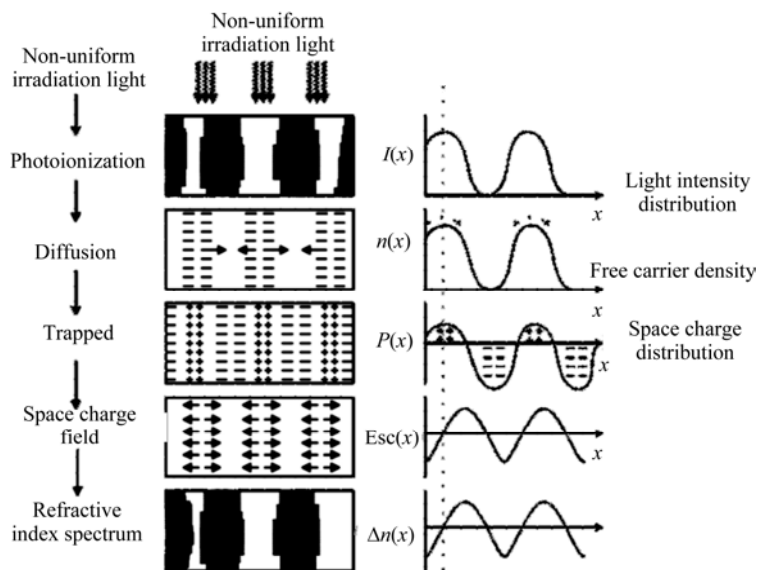
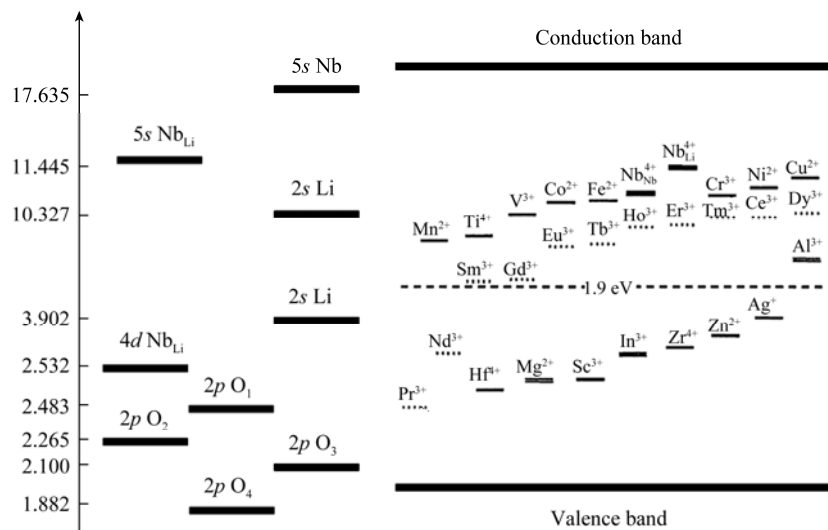
的电荷受光激发而进入导带或价带,在导带或价带中电子或空穴由于浓度梯度而扩散,或由于外加电场而漂移,或由于光生伏特效应而运动,这些运动着的电子或空穴被受主俘获(图 10)。使杂质或缺陷上的电荷分布有了变化,之后形成与光强的调制变化相对应的空间电荷变化^[48–49]。光折变从本质上来讲也是一种电光现象。但其具有特殊性:饱和和非线性、空间非局域性、非瞬时响应、可逆性、灵敏度与波长有关。

表 2 铌酸锂晶体的电光系数^[46–47]

Table 2 Electro optical coefficients of lithium niobate crystals^[46–47]

Crystal samples	Electro-optical coefficient $\gamma_{33}/(\text{pm}\cdot\text{V}^{-1})$
46.9mol% Li lithium niobate	31.9±0.7
48.5mol% Li lithium niobate	31.4±0.7
49.5mol% Li lithium niobate	29.6±0.7
1.2mol% Ti lithium niobate	30.3±0.8
10mol% Ti lithium niobate	29.4±0.8
16mol% Ti lithium niobate	29.1±0.8

何通过比较化学键键能变化确认掺杂离子在铌酸锂中优先取代位置^[50–51]。掺杂离子 M 占 Li 位时的键能变化小于 M 占 Nb 位时的键能变化,则认为掺杂离子优先占据 Li 位。光折变离子无论占 Li 位还是占 Nb 位键能都减小,而抗光折变离子占 Nb 位时键能增加。所有抗光折变离子均优先占据 Li 位,而大部分光折变离子(除 Mn^{4+} 、 Ru^{4+} 、 V^{4+} 、 Te^{4+} 外)均优先占 Nb 位。进一步从能级角度,何建立的电荷迁移模型表明光折变离子能级要比抗光折变离子能级浅(图 11)。通过在 LN 晶体中掺镁、锌、铟等元素可以有效地实现缺陷控制,从而增加晶体的抗光损伤能力。镁的阈值浓度比例在 5% (摩尔分数)左右,锌和铟的阈值浓度比例分别在 6%和 1.5%左右。掺杂浓度较低时,掺杂剂进入晶体后占据 Nb_{Li} 的位置,保持晶体电中性所需的 V_{Li} 数目减小,因而使锂位得到保护^[28]。随着掺杂浓度的升高,掺杂剂进一步占据正常的锂位,这时就需要产生额外的 V_{Li} 空位来保持晶体电中性,晶体中的缺陷数目增加。具有未充满的 d 或 f 电子轨道的铁、锰、铜离子,可以同时失去或容纳电子或空穴,在晶体带隙中形成缺陷能级,提高光折变性能。

图 10 光折变效应机制^[48]Fig. 10 Mechanism of photorefractive effect^[48]图 11 铌酸锂晶体轨道迁移图以及掺杂离子在铌酸锂禁带中的相对能级分布图^[51]Fig. 11 Orbital migration diagram of lithium niobate crystal, and relative energy level distribution diagram of doped ions in lithium niobate band gap^[51]

铌酸锂晶体中的缺陷或杂质常具有某些特殊吸收性质从而增大材料吸收系数。铌酸锂晶体的吸收或光损耗会影响电光性能。除了众所周知的 2 826 nm OH 振动带外, 在生长的 MgO:LN 晶体的光谱中可以看到 2 200 和 2 800 nm 之间的几个不同的吸收带(图 12a)^[52]。相反, 在退火的 MgO:LN 晶体的情况下, 吸收带受到强烈抑制; 在 2 300 至 2 700 的光谱区域中, 无吸收带。2 826 nm 处的最大吸收系数为 0.088 cm^{-1} (生长晶体)和 0.009 cm^{-1} (退火晶体)。假设 OH 振动峰的振幅与晶体中的氢浓度成正比, 则退火晶体的氢含量比生长的 MgO:LN 的氢含量降低了约 1 个数量级。通过使用更高的退火

温度, 例如, 在 1 100 °C 退火超过 24 h, 这种残留吸收很可能进一步降低。这应该进一步降低氢含量。对于 o 光, 可以清楚地看到以 500 nm 和 650 nm 为中心的吸收带(图 12b)。对于 e 光, 吸收带较弱, 但仍然可以测量。根据 GDMS 分析数据, 样品含有 $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 水平的 Fe、Cu、Cr、Ni 和 Mn 离子作为主要的光学活性杂质(表 3)。

铌酸锂晶体中的额外光吸收会增加 OPO 泵功率阈值和吸收感应加热会干扰非线性中的相位匹配光学设置, 导致热透镜, 甚至破坏 LiNbO₃ 晶体。480 nm 处热载荷影响如下: 功率为 5 W, 典型光束半径为 100 μm, 吸收系数为 $\alpha=0.01 \text{ cm}^{-1}$, 低于使

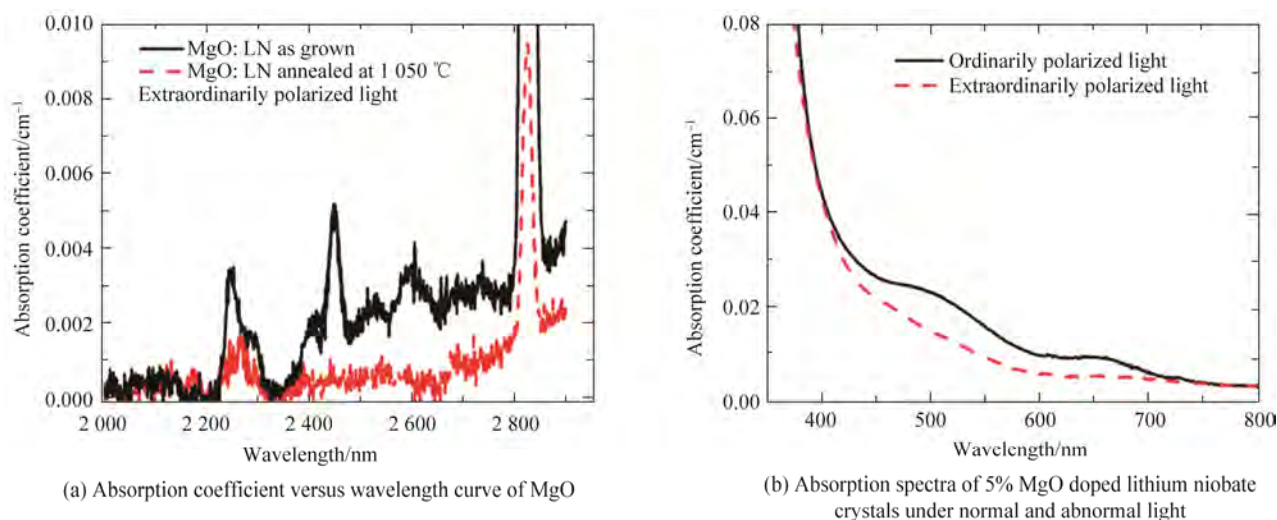


图 12 (a)反常光条件下新生长(黑色实线)和高温退火后(红色虚线)的 MgO:LN 的吸收系数与波长曲线图。(b)在寻常光和反常光下的 5% MgO 掺杂的铌酸锂晶体吸收光谱。相对测量精确度是 $0.0005\text{ cm}^{-1[52]}$

Fig. 12 (a) Absorption coefficient versus wavelength curve of MgO: LN newly grown (black solid line) and annealed (red dotted line) under abnormal light conditions (b) Absorption spectra of 5% MgO doped lithium niobate crystals under normal and abnormal light. Relative measurement accuracy is $0.0005\text{ cm}^{-1[52]}$

表 3 铌酸锂晶体杂质离子的特殊吸收带

Table 3 Special absorption band of impurity ions in lithium niobate crystal

Impurity ions	o light absorption peak		e light absorption peak	
	Wavenumber/cm ⁻¹	Wavelength/nm	Wavenumber/cm ⁻¹	Wavelength/nm
Cr ³⁺	13 820	724	13 780	725
Cr ³⁺	15 330	652	15 300	653
Haiy Fe ²⁺	20 970	477	21 510	465
Fe ³⁺	20 570	486	N/A	N/A
Ni ²⁺	13 330	750	13 900	719
Ni ²⁺	20 410	490	19 420	515
Ni ²⁺	23 360	428	21 980	455
Cu ⁺	26 670	375		

用 1 mm 厚的 CLN 或 MgO:LN 晶体进行测量的检测阈值, 可知光束区域内的感应最大温度变化约为 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}^{[53]}$ 。具有非凡的热光学系数偏振光为 $5\times 10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 这种温升导致折射率变化约 1×10^{-5} 。这种折射率变化会严重影响相位匹配, 进而导致有效焦距小于 1 cm 的热透镜。铁不是光学吸收的唯一重要贡献者; 在 CLN 中, 最明显的吸收峰, 大约 $15\,300\text{ cm}^{-1}$ 和 $20\,850\text{ cm}^{-1}$, 可归因于难以控制的浓度的 Cr^{3+} 杂质, 例如 $C_{\text{Cr}}=0.5\times 10^{-6}$, 用于从 CLN 晶块顶部切割的晶体。绿色诱导红外吸收(GRIIRA)是一种绿光的存在允许红外被吸收的效应。这会导致局部加热, 从而抵消相互作用的相位匹配温度, 但最终也可能导致晶体损坏^[54]。GRIIRA 的机理来自晶体缺陷产生的极化子, 如占据锂离子位点的 Nb 离子(称为反位点缺陷)和 Fe 离子杂质。用 MgO 掺杂铌酸锂可减少 GRIIRA 的发作, 因为它允许镁离子取代 Nb 抗位点缺陷。蓝光引起的红外吸收也通过相同的机制发生, 被称为 BLIIRA(蓝色诱导红

外吸收)。

4 总结与展望

本文主要论述铌酸锂晶体结构中的缺陷, 通过缺陷的介尺度团簇演变明确缺陷的形成机制。本文主要讨论了铌酸锂晶体中的 V_{Li} 、 $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 和 V_{Nb} 缺陷类型, 结合光谱信息和理论模拟研究了缺陷的形成机制, 发现缺陷的存在会引起缺陷位附近的介尺度团簇结构发生畸变, 进而导致晶体结构发生杂化和再杂化。铌酸锂晶体中的缺陷会严重影响其性质, 如压电和电光性质, 研究铌酸锂晶体中缺陷的介尺度团簇演变对于控制缺陷意义重大。通过控制缺陷可以调控铌酸锂晶体的性质, 进而获得高质量、性能优异的晶体器件。因此, 未来需要在铌酸锂晶体的缺陷研究方面投入更多的力量。未来铌酸锂晶体缺陷的研究可以从以下几个方面着重展开:

1) 研究电子尺度铌酸锂晶体中缺陷引起的轨道杂化和再杂化;

2) 研究铌酸锂晶体中离子尺度的自由度, 明确缺陷引起的局域对称性破缺, 研究铌酸锂晶体作为量子材料应用的可能性;

3) 研究铌酸锂晶体中的晶格、电荷、自旋、轨道、缺陷等多自由度耦合, 实现铌酸锂晶体性质的量子调控。

参考文献:

- [1] 高博锋, 任梦昕, 郑大怀, 等. 铌酸锂的耄耋之路: 历史与若干进展[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(7): 1183–1199.
GAO Bofeng, REN Mengxin, ZHENG Dahuai, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2021, 50(7): 1183–1199.
- [2] CHEN Kunfeng, WU Jian, HU Qianyu, et al. Omni-functional crystal: Advanced methods to characterize the composition and homogeneity of lithium niobate melts and crystals[J]. Exploration, 2022, 2(4): 20220059.
- [3] 孔勇发, 许京军, 张光寅, 等. 多功能光电材料——铌酸锂晶体[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [4] 张光寅, 姚江宏, 颜博霞, 等. 铌酸锂晶体畴工程的研究及进展[J]. 量子电子学报, 2004, 21(2): 173–180.
ZHANG Guangyin, YAO Jianghong, YAN Boxia, et al. Chin J Quantum Electron (in Chinese), 2004, 21(2): 173–180.
- [5] 张雄, 高作轩, 高开放, 等. 铌酸锂基光伏微流体操控技术[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(7): 1327–1339.
ZHANG Xiong, GAO Zuoxuan, GAO Kaifang, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2021, 50(7): 1327–1339.
- [6] ZHOU Chao, MA Jianan, XIANG Xiaoyi, et al. Femtosecond laser processing of lithium niobate crystal: principle and applications[J]. Prog Phys, 2020, 40(3): 69–83.
- [7] BURROWS L, Now entering, Lithium Niobate Valley. 2017; Available from: <https://www.seas.harvard.edu/news/2017/12/now-entering-lithium-niobate-valley>.
- [8] YAN Zhiwei, WANG Qiang, XIAO Meng, et al. Probing rotated weyl physics on nonlinear lithium niobate-on-insulator chips[J]. Phys Rev Lett, 2021, 127(1): 013901.
- [9] CHIH-LIN I, HAN Sen, and BIAN Shuangfeng. Energy-efficient 5G for a greener future[J]. Nature Electron, 2020, 3(4): 182–184.
- [10] ZHANG Bin, LI Lingqi, WANG Lei, et al. Second harmonic generation in femtosecond laser written lithium niobate waveguides based on birefringent phase matching[J]. Opt Mater, 2020, 107: 110075.
- [11] POHL D, M REIG ESCALÉ, M MADI, et al. An integrated broadband spectrometer on thin-film lithium niobate[J]. Nature Photon, 2019, 14(1): 24–29.
- [12] WANG Cheng, ZHANG Mian, CHEN Xi, et al. Integrated lithium niobate electro-optic modulators operating at CMOS-compatible voltages[J]. Nature, 2018, 562(7725): 101–104.
- [13] WANG Ceng, ZHANG Mian, YU Mengjie, et al. Monolithic lithium niobate photonic circuits for Kerr frequency comb generation and modulation[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 978.
- [14] XU Mengyue, HE Mingbo, ZHANG Hongguang, et al. High-performance coherent optical modulators based on thin-film lithium niobate platform[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 3911.
- [15] ZHANG Mian, BUSCAINO B, WANG Cheng, et al. Broadband electro-optic frequency comb generation in a lithium niobate microring resonator[J]. Nature, 2019, 568(7752): 373–377.
- [16] 张涛, 何杰, 胡少勤, 等. 集成铌酸锂光子器件技术的研究进展[J]. 压电与声光, 2020, 42(6): 837–842.
ZHANG Tao, HE Jie, HU Shaoqin, et al. PE Acousto (in Chinese), 2020, 42(6): 837–842.
- [17] 史国强, 薛冬峰. 量子材料化学研究的多尺度视角[J]. 化学研究, 2022, 33(5): 387–395.
SHI Guoqiang, XUE Dongfeng. Chem Res (in Chinese), 2022, 33(5): 387–395.
- [18] SHI Guoqiang, XUE Dongfeng. A multiscale view in functional materials[J]. Pro Nat Sci-Mater, 2023. DOI: 10.1016/j.pnsc.2022.09.017.
- [19] SHI Guoqiang, XUE Dongfeng. Perspective on multiple degrees of freedom in crystal materials[J]. Sci China Technol Sc, 2022, 65(11): 2787–2789.
- [20] KONG Yongfa, BO Fang, WANG Weiwei, et al. Recent progress in lithium niobate: Optical damage, defect simulation, and on-chip devices[J]. Adv Mater, 2020, 32(3): e1806452.
- [21] SCHMIDT F, A L KOZUB, U GERSTMANN, et al. Electron polarons in lithium niobate: Charge localization, lattice deformation, and optical response[J]. Crystals, 2021, 11(5): 542.
- [22] BHATT R, I BHAUMIK, S GANESAMOORTHY, et al. Control of intrinsic defects in lithium niobate single crystal for optoelectronic applications[J]. Crystals, 2017, 7(2): 23.
- [23] PETERSON G, and CARNEVALE A. ^{93}Nb NMR Linewidths in nonstoichiometric lithium niobate[J]. J Chem Phys, 1972, 56, 4848.
- [24] KÖSTERS M, B STURMAN, P WERHEIT, et al. Optical cleaning of congruent lithium niobate crystals[J]. Nature Photon, 2009, 3(9): 510–513.
- [25] GOPALAN V, T E MITCHELL, Y FURUKAWA, et al. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO_3 crystals[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(16): 1981–1983.
- [26] CHEN Kunfeng, LI Yanlu, PENG Chao, et al. Microstructure and defect characteristics of lithium niobate with different Li concentrations[J]. Inorg Chem Front, 2021, 8(17): 4006–4013.
- [27] HE Xiangke, XUE Dongfeng, KITAMURA K. Defects and domain engineering of lithium niobate crystals[J]. Mater Sci Eng: B, 2005, 120(1-3): 27–31.
- [28] 贺祥珂, 薛冬峰, KITAMURA K. 铌酸锂晶体的缺陷及其控制[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(5): 884–888.
HE Xiangke, XUE Dongfeng, KITAMURA K. J Synth Cryst (in Chinese), 2005, 34(5): 884–888.
- [29] XUE Dongfeng, BETZLER K. Influence of optical-damage-resistant dopants on the nonlinear optical properties of lithium niobate[J]. Appl Phys B, 2014, 72(6): 641–645.
- [30] XUE Dongfeng, BETZLER K, HESSE H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate[J]. Opt Commun, 2000, 182(1-3): 167–173.
- [31] XUE Dongfeng, BETZLER K, HESSE H. Induced Li-site vacancies and non-linear optical behavior of doped lithium niobate crystals[J]. Opt Mater, 2001, 16(3): 381–387.
- [32] XUE Dongfeng HE Xiangke. Dopant occupancy and structural stability of doped lithium niobate crystals[J]. Phys Rev B, 2006, 73(6): 064113.
- [33] XUE Dongfeng, IYI N, KITAMURA K. Influence of temperature on the structure and charge distribution of lithium niobate single crystals[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41(11B): 7029–7032.
- [34] XUE Dongfeng, KITAMURA K. Dielectric characterization of the defect concentration in lithium niobate single crystals[J]. Solid State Commun, 2002, 122(10): 537–541.
- [35] XUE Dongfeng, KITAMURA K. An estimation of nonlinear optical properties of lithium niobate family ferroelectrics by the chemical bond model[J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42(Part 1, No. 9B): 6230–6233.
- [36] XUE Dongfeng, KITAMURA K. Compositional dependence of cationic displacements in lithium niobate and lithium tantalate crystals[J]. J Phys Chem Solids, 2005, 66(2–4): 585–588.
- [37] ZHANG Xu, XUE Dongfeng. Bond energy prediction of Curie temperature of lithium niobate crystals[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(10): 2587–2590.

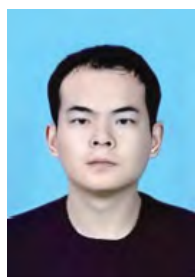
- [38] FONTANA M D, BOURSON P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices[J]. Appl Phys Rev, 2015, 2(4): 040602.
- [39] XU Hankun, LIN Kun, LI Wenjie, et al. Local structure manipulates nonlinear optical properties in non-stoichiometric lithium niobate[J]. J Phys Chem C, 2022, 126(34): 14735–14741.
- [40] ROSCHUPKIN D V, ROSCHUPKINA H D, IRZHAK D V, et al. X-ray topography analysis of acoustic wave fields in the SAW-resonator structures[J]. T-UFFC, 2005, 52(11): 2081–2087.
- [41] CAPELLE B, DETAINT J, EPELBOIN Y, et al. Crystalline quality of the trigonal piezoelectric materials and effects of the extended defects[J]. T-UFFC, 2012, 59(5): 1013–1022.
- [42] CASTILLA H de, BÉLANGER P, ZEDNIK RICARDO J. High temperature characterization of piezoelectric lithium niobate using electrochemical impedance spectroscopy resonance method[J]. J Appl Phys, 2017, 122: 244103.
- [43] FRANKE I, TALIK E, ROLEDER K, et al. Temperature stability of elastic and piezoelectric properties in LiNbO₃ single crystal[J]. J Phys D: Appl Phys, 2005, 38: 4308–4312.
- [44] NATAF G F, AKTAS O, GRANZOW T, et al. Influence of defects and domain walls on dielectric and mechanical resonances in LiNbO₃[J]. J Phys: Condens Matter, 2016, 28: 015901.
- [45] GONNISEN J, BATUK D, NATAF G F, et al. Direct observation of ferroelectric domain walls in LiNbO₃: Wall-meanders, kinks, and local electric charges[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26: 7599–7604.
- [46] 杜婉莹. 掺杂对 LiNbO₃ 晶体电光性能影响的实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- DU Wanying. An experimental study of influence of doping on electro-optic property of lithium niobate crystal (in Chinese, thesis). Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [47] Du Wanying, Zhang Zibo, Xu Jiaqi, et al. Electro-optic property of Ti⁴⁺-doped LiNbO₃ single crystal[J]. Opt Mater Exp, 2016, 6(8): 2593–2599.
- [48] 董娜. 稀土掺杂铌酸锂晶体电光效应的实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- DONG Na. An experimental study on electro-optic effects of rare-earth-doped lithium niobates (in Chinese, thesis). Tianjin: Tianjin University, 2013.
- [49] FURUKAWA Y, KITAMURA K, TAKEKAWA S, et al. Photorefractive in LiNbO₃ as a function of [Li]/[Nb] and MgO concentrations[J]. Appl Phys Lett 2000, 77(16): 2494–2496.
- [50] 何娅丽. 掺杂铌酸锂晶体的缺陷和性质研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- HE Yali. Study of defects and properties of doped lithium niobate single crystals (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2007.
- [51] HE Yali, XUE Dongfeng. Bond-energy study of photorefractive properties of doped lithium niobate crystals[J]. J Phys Chem C 2007, 111(35): 13238–13243.
- [52] SCHWESYG J R, MARKOSYAN A, FALK M, et al. Optical loss mechanisms in magnesium-doped lithium niobate crystals in the 300 to 2950 nm wavelength range[C]//Advances in Optical Materials. Optical Society of America, Istanbul, Turkey, 2011: AIThE3.
- [53] SCHWESYG J R, KAJIYAMA M C C, FALK M, et al. Light absorption in undoped congruent and magnesium-doped lithium niobate crystals in the visible wavelength range[J]. Appl Phys B. 2010(100): 109–115.
- [54] FURUKAWA Y, KITAMURA K, ALEXANDROVSKI A, et al. Green-induced infrared absorption in MgO doped LiNbO₃[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(14): 1970–1972.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



薛冬峰, 通信作者, 国家杰青、博士研究生导师, 享受国务院政府特殊津贴, 现任中国科学院深圳先进技术研究院多尺度晶体材料研究中心主任、深圳理工大学材料学院科研讲席教授, 致力于新型晶体材料与储能技术研究。1993 年河南大学应用化学专业本科毕业, 1998 年中国科学院长春应用化学研究所无机化学专业博士毕业。2003 年起历任大连理工大学化工学院材料化工系主任、中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室主任和副所长、山东大学晶体材料国家重点实验主任和晶体所所长。西澳大利亚大学 Gledden 高级访问学者, 教育部新世纪优秀人才支持计划入选者, 中科院“百人计划”择优支持者, 国家万人计划科技创新领军人才, 国家新材料产业发展专家咨询委员会委员,

中国建筑材料联合会专家委员会新材料学部委员, 英国皇家化学会会士。在 Journal of the American Chemical Society, Advanced Materials, Physical Review Letter 等期刊上发表论文 600 余篇。学术成果获得湖南省自然科学一等奖、山东省科技进步一等奖、中国颗粒学会自然科学一等奖、中国化工学会基础研究二等奖、国际纯粹与应用化学联合会&新材料及制备杰出奖等奖项。担任中国稀土学会稀土晶体专委会主任、中国化工学会无机酸碱盐专委会副主任, 兼任 CrystEngComm 副主编, Science China-Technological Sciences, Journal of Rare Earths, Materials Research Bulletin, Functional Materials Letters, Materials Open, 《人工晶体学报》《结构化学》《量子电子学报》《应用化学》《无机盐工业》《功能材料》《材料导报》《应用技术学报》《河南大学学报》《化学研究》等期刊编委。



史国强, 2013 年 7 月、2017 年 7 月和 2021 年 7 月分别于长春理工大学、中国科学院新疆理化技术研究所和哈尔滨工业大学获得工学学士学位、工程硕士学位以及工学博士学位, 现为中国科学院深圳先进技术研究院多尺度晶体材料研究中心助理研究员, 聚焦功能晶体材料的多尺度量子设计、功能的量子来源以及多尺度多自由度协同作用机制研究。在 Journal of the American Chemical Society 和 Angewandte Chemie International Edition 等期刊发表论文 10 余篇(其中, 4 篇 IF>10, 1 篇论文入选 ESI 热点文章, 2 篇论文入选 ESI 高被引文章)。授权中国发明专利 3 项、美国发明专利 1 项、英国发明专利 1 项、日本发明专利 1 项, 并获得 2017 年度中国光学十大进展。主持国家自然科学基金青年科学基金项目、中国博士后科学基金、广东省基础与应用基础研究基金区域联合基金、中科院深圳先进院优青创新基金等 4 项科研任务。