

# Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶体生长及其二次谐波系数

张希艳 刘景和 李朝晖  
李建利 曹莹 李艳红

(长春光学精密机械学院材料工程系, 长春 130022)

**摘 要** 用恰克拉斯基(Czochralski)法特殊工艺生长出尺寸为  $\Phi 30 \times 30$  mm 的优质 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 单晶, 讨论了工艺参数对晶体宏观缺陷的影响。用 Maker 条纹测量了晶体的二次谐波系数  $d_{31}$  和  $d_{33}$ , 结果表明, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的  $d_{33}$  是石英晶体  $d_{11}$  的三倍。

**关键词** Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶体生长, Maker 条纹, 二次谐波系数。

## 1 引 言

四硼酸锂(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, LBO)晶体是一种性能优异的压电晶体材料, 特别适合于制作高频、宽带、低插入损耗的声表面波(SAW)和体波(BAW)器件。由于硼酸盐体系粘度高, 生长优质 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 单晶十分困难, 有关 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶体生长及压电性能的研究很活跃<sup>[1, 2]</sup>。近年来, 发现 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶体具有非线性光学性能。Furusawa 等人研究了这种晶体的拉曼散射光谱和二次谐波产生<sup>[3, 4]</sup>。本文介绍了用恰克拉斯基法、二次化料工艺, 选择合理工艺参数生长出尺寸为  $\Phi 30 \times 30$  mm、芯缺陷小于 1 mm 优质 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 单晶的工作。并报道用 Maker 条纹技术测量 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶体二次谐波系数  $d_{31}$  和  $d_{33}$  的工作。

## 2 实 验

### 2.1 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 单晶原料合成

为避免原料熔融时的急剧体积膨胀, 采用二次化料工艺。首先将 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在 850℃ 进行固相反应 48 h, 合成出 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 单晶原料。在这一过程中, 原料中的气体和水分已基本挥发掉。由于 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的一致熔融组分与化学计量组分不一致, 如严格按化学剂量比配料, 则长不出 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 单晶。实验确定, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过量为 0.8 mol% 较合理。烧结后的粉末样品经 X 射线衍射分析, 结果表明这些固体粉末已完全生成了 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 多晶。图 1 是烧结后样品的 X 射线衍射曲线。

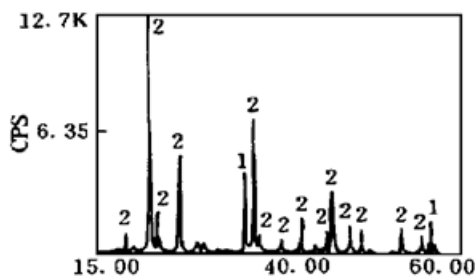


Fig. 1 XRD pattern of sintered powder sample

## 2.2 晶体生长工艺参数的选择

单晶生长用 TDK-36AZ 单晶炉。提拉旋转控制装置配有 781 温度程序控制仪及 DWK-720 精密控温装置。由于熔体粘度大, 对流小, 热传导也小, 在小温度梯度的温场中几乎长不出单晶。同时, 由于对流小, 物质扩散困难, 因而形成包裹物和云层等缺陷。采用大温度梯度并结合较快的转速有效地抑制了宏观缺陷。实验选择的工艺参数为液面上纵向温度梯度为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$ , 转速  $5\sim 10\text{ r}/\text{min}$ , 提拉速度为  $0.3\sim 1\text{ mm}/\text{h}$ , 生长出尺寸为  $\Phi 30\times 30\text{ mm}$  的无色透明、无开裂、无云层、芯状缺小于  $1\text{ mm}$  的优质  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  单晶。图 2 是作者生长的  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  单晶的外观照片。

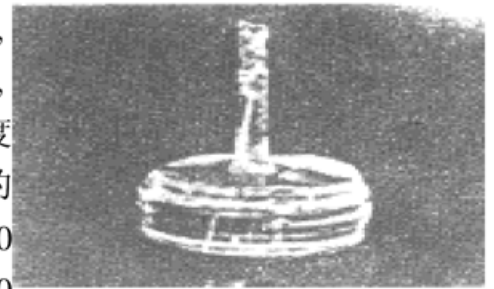


Fig. 2 Morphology of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal with dimension  $\Phi 30\times 30\text{ mm}$

## 2.3 二次谐波系数的测定

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体的二次谐波系数  $d_{31}$  和  $d_{33}$  是用 Maker 条纹技术测量的。图 3(a)、图 3(b) 分别是测量  $d_{31}$  和  $d_{33}$  时入射光与样品的几何关系示意图。图 4 是测定 Maker 条纹的实验装置示意图。样品尺寸为  $5\times 5\times 0.3\text{ mm}$ , 其表面经光学抛光。光源用 Q 开关 YAG 激光。格兰棱镜调节光强并使光成为偏振光。 $\lambda/2$  波片用于改变入射光偏振方向。入射光经滤光片 1, 以保证入射到样品上的光为  $1.064\text{ }\mu\text{m}$  基频光, 出射光经滤光片 2, 以保证接收到的是倍频信号。二次谐波信号由光电倍增管接收, 经 Boxcar 积分平均后由 X-Y 记录仪记录。为校正系统, 用 z-切石英晶体作为参考样品。

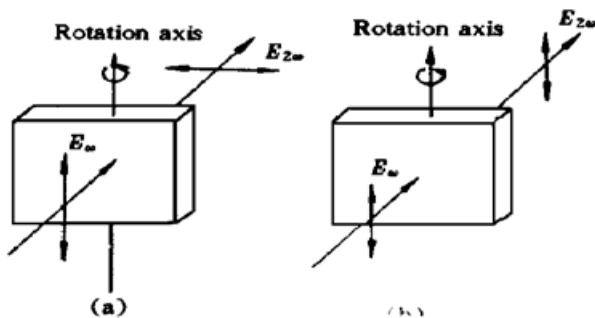


Fig. 3 Geometric diagram of fundamental light with sample for measuring  $d_{31}$  (a) and  $d_{33}$  (b)

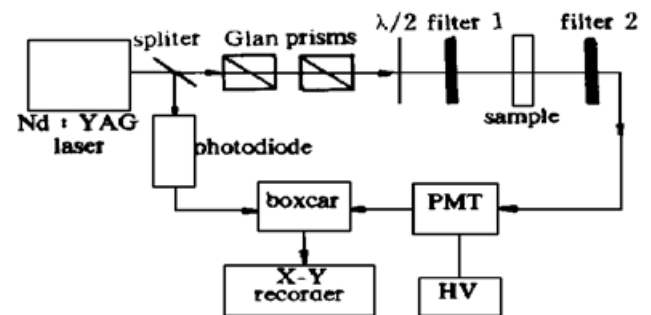


Fig. 4 Experimental setup schematic diagram for measuring Maker fringes

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体宏观缺陷分析

晶体中最严重的缺陷就是沿生长方向形成的核芯, 这种核芯是晶体中心包含玻璃态和多晶态以及杂质所形成的包裹物。对于高粘度的硼酸盐体系, 除了控制杂质含量和化学剂量比以外, 主要是控制其他晶相的形成。由于硼酸盐化合物具有较强的 O-B-O 键, 形成网络结构, 因而熔体具有很高的粘度, 从而使熔体中物质扩散困难, 尤其在生长界面处中心部位的  $\text{B}_2\text{O}_3$  不易扩散到其他部位上去, 而  $\text{B}_2\text{O}_3$  的挥发只在熔体的表面层上。这样, 随着单晶生长的进行, 生长层中心部位的  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量逐渐相对增加, 导致富硼的  $2\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  相形成, 包裹在生长中心, 从而形成芯状缺陷。为了有效地消除芯状的形成, 在晶体生长过程中, 适当提高转速并严格控制温场分布, 促进熔体流动和扩散, 取得了较为满意的效果。此外, 云层也是晶体生长中易于出现的缺陷。云层是在晶体表层和内部出现的一丝丝层状缺陷, 这主要是因

为存在有玻璃体和不完全结晶物。由于硼酸盐体系熔体粘度大, 溶质扩散慢。因此, 在晶体生长过程中, 形成较厚的过冷溶质边界层。在这种情况下, 长出的晶体是由稳定的结晶相和亚稳态的过冷玻璃相组成的共存体。过冷相在宏观上就表现为云层。在实验中发现, 放肩速率、温度梯度、温度波动以及机械振动等都和云层的产生有关。尤其是放肩速率的影响更加突出。通过严格控制放肩速率, 并适当调节其他参数, 可避免云层的产生。

### 3.2 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体的二次谐波系数

图 5(a)、图 5(b) 分别是  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体二次谐波系数  $d_{31}$  和  $d_{33}$  的 Maker 条纹曲线。图中的点是实验数据, 实线是最小二乘法拟合曲线。

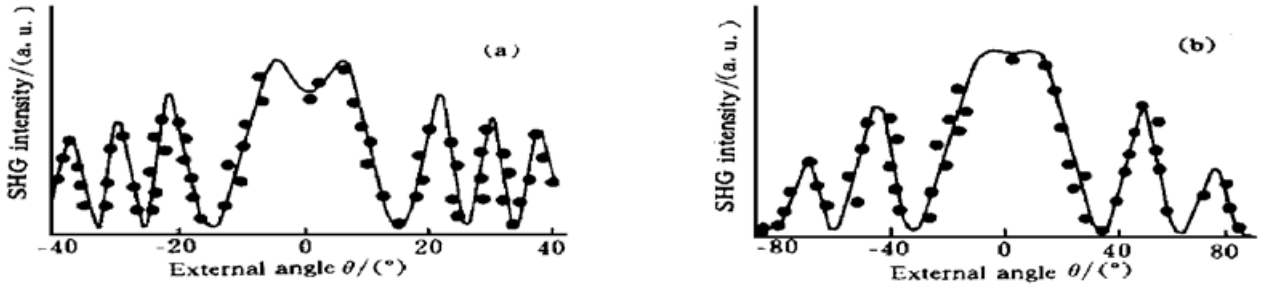


Fig. 5 The Maker fringes of  $d_{31}$  (a) and  $d_{33}$  (b) coefficients in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体属  $C_{4v}$  点群, 有两个独立的非线性极化率张量  $d_{31}$  和  $d_{33}$ 。Jerphagnon 和 Kurtz<sup>[5]</sup> 认为二次谐波系数可由下式确定:

$$d_r^2 = \left( \frac{l_c^0}{l_c} \right)^2 \frac{I_m(0)}{I_m^0(0)} \frac{f(n_1, n_2)}{f_\theta(n_1, n_2)} \quad (1)$$

式中  $d_r$  为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体相对于石英晶体的二次谐波系数;  $l_c$  和  $l_c^0$  分别为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和石英晶体的相干长度;

$$f(n_1, n_2) = \frac{(n_1 + 1)^3 (n_2 + 1)^3 (n_1 + n_2)}{n_2 R(0)}$$

$R(0)$  为多重反射修正因子, 当  $n_2 \leq 2$  时,  $R(0) \approx 1 + [(n_2 - 1)/(n_2 + 1)]^4$ ; 其中  $I_m(0)$  为 Maker 条纹包络函数在垂直入射情况下的值;  $I_m(0)$  由下式定义:

$$P_2 = \left[ \frac{512\pi^2}{c\omega^2} \right] d^2 P_1^2 \left( \frac{1}{n_1^2 - n_2^2} \right)^2 T_1^4(\theta) T_2(\theta) R(\theta) P^2(\theta) \sin^2 \psi = I_m(\theta) \sin^2 \psi \quad (2)$$

式中  $P_2$  为二次谐波功率;  $P_1$  为基频波功率;  $c$  为空气中光速;  $\omega$  为高斯光束光斑半径;  $d$  为二次谐波系数;  $n_1, n_2$  为基频光和谐波光波长下材料折射率;  $R(\theta)$  为多重反射修正因子;  $P(\theta)$  为投影因子, 对于  $d_{31}$  和  $d_{33}$ ,  $P(\theta) \approx 1$ ;  $T_1(\theta)$ 、 $T_2(\theta)$  为透射因子;

$$T_1(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_1 \cos \theta + \cos \theta_1}$$

$$T_2(\theta) = \frac{2n_2 \cos \theta_2 (n_1 \cos \theta + \cos \theta_1) (n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)}{(n_2 \cos \theta_2 + \cos \theta)^3}$$

$\sin^2 \psi$  为决定二次谐波 Maker 条纹极大与极小的角位置因子;

$$\sin^2 \psi = \sin^2 \left[ \frac{1}{2} \pi L / l_c(\theta) \right] \quad (3)$$

从(1)式可见, 为求得  $d_r$ , 依赖于对  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体和参考样品  $I_m(0)$  以及相干长度的准确测量。相干长度通过将条纹的极小与  $\sin \psi$  的零点用最小二乘法拟合求得。  $I_m(0)$  的准确测量必须满足这样的条件, 即试样必须置于基频光束中完全等同的位置上, 并保持所有的光束参

量不变。求得的二次谐波系数和相干长度列于表 1。

Table 1. SHG coefficients and coherence lengths of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

SHG coefficients $d_{ij}/10^{-9}$ esu (relative to quartz)		coherence lengths $l_c/\mu\text{m}$	
$d_{31}$	0.4	$l_{c31}$	6.6
$d_{33}$	3.3	$l_{c33}$	21

结果表明,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体二次谐波系数  $d_{33}$  是石英晶体  $d_{11}$  ( $1.1 \times 10^{-9}$  esu) 的三倍, 而相干长度相近。这不仅为进一步研究  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  的铁电性提供科学依据, 而且揭示出该晶体材料在非线性光学等领域的应用前景。

**结 论** 采用二次熔融工艺, 适当提高转速, 合理控制温场、放肩速率以及提拉速度是生长优质  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  单晶的技术关键。用 Maker 条纹法测出  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体的  $d_{33}$  是石英晶体  $d_{11}$  的三倍, 这揭示出  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体具有铁电性并在激光和非线性光学领域的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] D. S. Robertson, I. M. Young, The growth and growth mechanism of lithium tetraborate. *J. Mater. Sci.*, 1982, **17**(6): 1729~ 1738
- [2] Liu Jinghe, Li Jianli, Yang Kuisheng *et al.*, The growth and application of LBO crystal. *J. of Korean Association of Crystal Growth*, 1994, **4**(3): 230~ 237
- [3] S. Furusawa, S. Tange, Y. Ishibashi, Raman scattering study of lithium diborate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) single crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1990, **59**(5): 1825~ 1830
- [4] S. Furusawa, O. Chikagawa, S. Tange, Second harmonic generation in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1991, **60**(8): 2691~ 2693
- [5] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystal. *Appl. Phys.*, 1970, **41**(4): 1667~ 1671

## $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystal Growth and Second Harmonic Generation Coefficients

Zhang Xiyan    Liu Jinghe    Li Zhaohui  
Li Jianli    Cao Ying    Li Yanhong

(Department of Materials Engineering, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022)

(Received 16 April 1997; revised 11 July 1997)

**Abstract** The czochralski method was adopted to produce high optical quality  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  single crystal with dimension of  $\Phi 30 \times 30$  mm through a special technique. Effects of technical parameters on the macrodefects of the single crystal were studied. Second harmonic generation (SHG) was studied by the Maker fringe method. The SHG coefficient  $d_{33}$  is three times higher than the  $d_{11}$  of quartz.

**Key words**  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystal growth, maker fringe, SHG coefficients.