

铁电单晶 $0.62\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.38\text{PbTiO}_3$ 折射率的研究

万新明[†] 贺天厚 林 迪 徐海清 罗豪

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 201800)

(2002 年 11 月 20 日收到, 2002 年 12 月 24 日收到修改稿)

用最小偏向角法在 20℃ 下精确测量了 $0.62\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.38\text{PbTiO}_3$ (0.62PMN-0.38PT) 单晶的折射率, 给出了该温度下折射率色散的 Sellmeier 方程. 研究了能带结构与折射率的关系, 计算了样品的 Sellmeier 光学系数. 对 n_o , $E_0 = 5.50\text{eV}$, $\lambda_0 = 0.226\mu\text{m}$, $S_0 = 1.004 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$, $E_d = 28.10\text{eV}$; 对 n_e , $E_0 = 5.57\text{eV}$, $\lambda_0 = 0.223\mu\text{m}$, $S_0 = 1.017 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$, $E_d = 28.10\text{eV}$. ABO_3 型钙钛矿材料中, BO_6 八面体基元决定了晶体的能带结构, 对折射率产生重要影响.

关键词: PMNT 单晶, 折射率, Sellmeier 光学系数

PACC: 7820, 7820D, 7790, 8100

1. 引 言

铅基复合钙钛矿弛豫铁电单晶 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMNT) 是由弛豫铁电体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 与正常铁电体 PbTiO_3 (PT) 组成的 ABO_3 型钙钛矿结构的固溶体, A 位为 Pb^{2+} 离子, B 位为 Mg^{2+} , Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 离子, 它的成功生长被认为是铁电领域 50 年历史中一次激动人心的突破^[1]. PMNT 固溶体单晶有着优异的介电、压电性能, 较大的电致伸缩系数、机电耦合系数, 有望在超声换能与机电转换领域获得重要的应用. 它的压电常量 d_{33} 可达 2500pC/N, 机电耦合系数 k_{33} 可达 0.92—0.94, 电致伸缩应变可达 1.7‰^[2], 大大超过了 PZT 系压电陶瓷. 如此优异的介电、压电和电致伸缩性能使得 PMNT 单晶的生长和性能研究迅速成为国际铁电界研究的热点.

中国科学院上海硅酸盐研究所利用底部籽晶坍塌下降法在国际上率先成功的制备出了大尺寸、高质量的 PMNT 晶体^[2-4]. PMNT 单晶在高温下呈顺电相结构 ($Pm3m$), 温度降低时, 随着 PT 含量的不同, 呈现出三方铁电相 ($R3m$) 或四方铁电相 ($P4mm$), 在 $x = 0.30-0.35$ 时, 存在一个三方和四方相共存

的准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB), 图 1 为 PMNT 固溶体系统的低温相图^[5]. 目前有关弛豫铁电单晶 PMNT 的工作主要集中在介电和压电性能, 而对于其光学性能的研究相对较少. 铁电体一般具有大的禁带宽度 ($> 3\text{eV}$), 优异的电光 (EO) 和非线性光学 (NLO) 性能^[6]. 我们和美国宾州大学的 Zhang 等人合作研究表明, 与 PMNT 相似的 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PZNT) 具有极其优异的电光效应^[7,8], 预期在激光、光纤通信等领域有巨大的应用前景. 为有效探索 PMNT 晶体的光学性质, 本文报道了用最小偏向角法精确测量的 $0.62\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.38\text{PbTiO}_3$ (0.62PMN-0.38PT) 单晶的折射率, 给出了该温度下折射率色散的 Sellmeier 方程, 并且计算了其 Sellmeier 光学系数, 初步说明了晶体的能带结构和折射率的关系.

2. 晶体生长与实验

我们采用改进的 Bridgman 法进行 0.62PMN-0.38PT 单晶的生长^[3,4], 晶体方向用 Laue 衍射法结合 XRD 衍射曲线加以确定. 0.62PMN-0.38PT 单晶属负单轴晶体, 室温下呈四方相, 自发极化沿 $\langle 001 \rangle$ 方向. 利用最小偏向角法原理^[9], 测量其 n_o 和 n_e . 只需

* 国家 863 高技术研究项目 (批准号 2002AA325130) 和国家自然科学基金 (批准号 50272075) 资助的课题.

[†]E-mail: xmw@etang.com

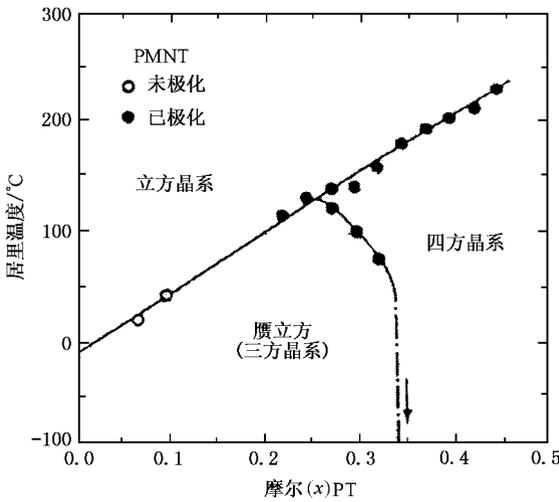


图 1 PMNT 固溶体系统的低温相图

一个三棱镜.为了减少晶体生长过程中由于分凝引起的组分偏差^[3],测试用的样品尽量从晶体中部切割.沿 <001> 方向加 10kV/cm 的电场对样品进行极化.通光的两个平面需进行光学抛光.测试在 20°C 下进行,所用仪器为 C20 型 Hilger Watts 精密分光计.根据最小偏向角法原理,可以用下式来计算折射率:

$$n = \sin \frac{A + D}{2} / \sin \frac{A}{2}, \quad (1)$$

式中 A 为棱镜顶角, D 为最小偏向角.

3. 结果与讨论

3.1. 折射率色散的 Sellmeier 方程

采用上述方法精确测量了 0.62PMN-0.38PT 单晶在 435.8nm, 486.1nm, 546.1nm, 587.6nm 和 656.3nm 波长上的折射率,测量结果列于表 1. n_o 和 n_e 随波长的变化关系如图 2 所示.和其他 ABO_3 型钙钛矿结构的化合物一样,0.62PMN-0.38PT 单晶的折射率较大,而且有明显的色散关系,折射率随着波长的减小迅速增大.这是因为它们都具有相似的 BO_6 八面体结构基元,使得它们的能带结构也相似^[6].

由表 1 结果计算折射率色散的 Sellmeier 方程

$$n_i^2(\lambda) = A_i + \frac{B_i}{\lambda^2 - C_i} - D_i \times \lambda^2 \quad (i = o \text{ 或 } e), \quad (2)$$

式中 A_i, B_i, C_i, D_i 均为常数, λ 以 μm 为单位.表 2 给出利用表 1 中的数据由最小二乘法计算所得的 n_o 和 n_e 的 A_i, B_i, C_i 和 D_i 值.

表 1 20°C 下 0.62PMN-0.38PT 单晶的折射率

波长/nm	n_o	n_e
435.8	2.828	2.801
486.1	2.738	2.715
546.1	2.674	2.654
587.6	2.644	2.625
656.3	2.609	2.591

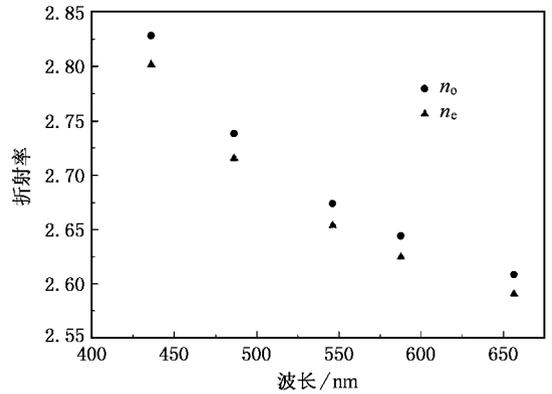


图 2 20°C 下 0.62PMN-0.38PT 单晶的折射率随波长的变化

表 2 20°C 下 0.62PMN-0.38PT 单晶 Sellmeier 方程的参数

	A_i	B_i	C_i	D_i
寻常光	6.2144	0.2151	0.0686	0.0004
非常光	6.0840	0.2257	0.0593	-0.0499

这样就得到了 0.62PMN-0.38PT 单晶折射率色散的 Sellmeier 方程

$$n_o^2(\lambda) = 6.2144 + \frac{0.2151}{\lambda^2 - 0.0686} - 0.0004 \times \lambda^2, \\ n_e^2(\lambda) = 6.0840 + \frac{0.2257}{\lambda^2 - 0.0593} + 0.0499 \times \lambda^2, \quad (3)$$

利用方程(3)可以计算 0.62PMN-0.38PT 单晶其他波长下的折射率.例如在 632.8nm 波长下,计算得到

$$n_o = 2.620, n_e = 2.601.$$

3.2. Sellmeier 光学系数

理论和实验表明,大多数以氧八面体为基本结构单元的铁电体在带隙附近有相似的光学性质和差

不多相同的极化势. 利用方程(3)能计算 $0.62\text{PMN}-0.38\text{PT}$ 单晶其他波长的折射率, 结果也很准确, 但参数 A_i, B_i, C_i, D_i 没有任何物理意义. 我们知道, 在低吸收区内, 介电材料的折射率可表示为

$$n^2 - 1 = \sum_i [f_i / (\omega_i^2 - \omega^2)]. \quad (4)$$

此方程式把重要的带间光学跃迁分解成各个独立的偶极振子的频率 ω_i 和强度 f_i 的贡献. 为了研究带隙与折射率的关系, 通过(4)式我们可以得到材料 Sellmeier 方程^[6,10]

$$n^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{(1 - \lambda_0^2/\lambda^2)} = \frac{E_d E_0}{(E_0^2 - E^2)}, \quad (5)$$

式中 λ 和 E 分别表示入射光的波长和能量, n 为相应的折射率, λ_0 和 E_0 为振子强度的平均位置, S_0 和 E_d 表示偶极振子的平均强度.

依据 $(n^2 - 1)^{-1}$ 对 λ^{-2} 的关系, 可得 λ_0 和 S_0 , 见图 3; 同样利用 $(n^2 - 1)^{-1}$ 对 E^2 的关系, 可得 E_0 和 E_d , 见图 4. 用最小二乘法做一元线性回归, 计算得到所有的相关系数均大于 0.999, 表明把它们视为线性关系是合理的. 计算所得 $0.62\text{PMN}-0.38\text{PT}$ 单晶和其他一些相似铅基材料的 Sellmeier 光学系数列于表 3 中.

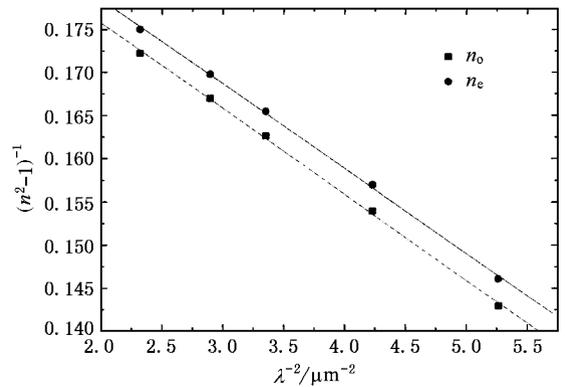


图 3 $0.62\text{PMN}-0.38\text{PT}$ 单晶 $(n^2 - 1)^{-1}$ 随 λ^{-2} 的变化

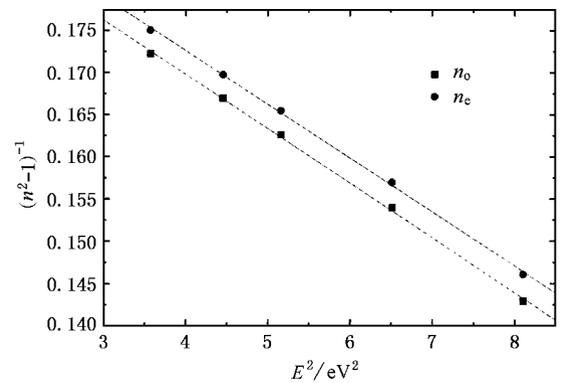


图 4 $0.62\text{PMN}-0.38\text{PT}$ 单晶 $(n^2 - 1)^{-1}$ 随 E^2 的变化

表 3 室温下 $0.62\text{PMN}-0.38\text{PT}$ 单晶和一些铅基材料的 Sellmeier 光学系数

材料	折射率	$S_0/10^{14}\text{m}^{-2}$	$\lambda_0/\mu\text{m}$	E_0/eV	E_d/eV	参考文献
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 单晶	n_o	1.013	0.2163	5.73	27.22	[9]
$0.70\text{PMN}-0.30\text{PT}$ 陶瓷	n_o	1.076	0.2171	5.709	29.04	[9]
$0.62\text{PMN}-0.38\text{PT}$ 单晶	n_o	1.004	0.226	5.50	28.10	本文
	n_e	1.017	0.223	5.57	28.10	本文
PbTiO_3 陶瓷	n_o	1.138	0.217	5.71	30.64	[9]
	n_e	1.067	0.224	5.53	29.66	[9]
$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 单晶	n_o	1.064	0.2136	5.80	28.2	[11]
$0.955\text{PZN}-0.045\text{PT}$ 单晶	n_o	0.8	0.227	5.46	22.52	[9]
	n_e	0.7	0.236	5.25	20.48	[9]

本工作得到了一些参数, 如对 $n_o, E_0 = 5.50\text{eV}$, $\lambda_0 = 0.226\mu\text{m}$; 对 $n_e, E_0 = 5.57\text{eV}$, $\lambda_0 = 0.223\mu\text{m}$, 这些参数与禁带宽度和激发能有关^[6]. 对一般由 BO_6 八面体基元构成的材料, B 位或 A 位离子可能完全不同, 但 E_0 和 λ_0 的值却非常相近, S_0 和 E_d 表示光学跃迁间的平均强度, 它们和阴阳离子的配位和分布情况密切相关, 晶格扭曲和 B 位或 A 位离子的不

同对它们的值影响很大^[12,13].

前面提到, 在 ABO_3 型钙钛矿材料中普遍存在着氧八面体结构, 它决定了晶体的能带结构. 其中, B 位离子对能带的影响要比 A 位离子大得多, B 位阳离子的 d 轨道和 O^{2-} 离子的 $2p$ 轨道的耦合作用对晶体能带的贡献最大. 在 $\text{Pb}(B_1 B_2)\text{O}_3$ 弛豫铁电体中, 畴的结构和 B 位离子的有序无序态除了影响

材料的介电电压电性能外,还对材料的折射率产生重要的作用.对 PMNT 而言, Mg^{2+} 、 Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 离子在晶体中占据了相同的晶格位置,使得晶体的能带分布很复杂.晶格扭曲,离子振动以及不同极化方向离子的相互作用是造成材料光学性能机理复杂的原因.单独的极化区依赖于不同 B_1 和 B_2 离子的极化率,它们对晶体的光学性能起极其重要的作用.

4. 结 论

用最小偏向角法在 20°C 下精确测量了 0.62PMN-0.38PT 单晶的折射率,结果表明:和其他 ABO_3 型钙钛矿结构的化合物一样,0.62PMN-0.38PT 单晶有较大的折射率,而且有明显的色散关系,折射率随着波长的减小迅速增大.通过计算得到该温度

下折射率色散的 Sellmeier 方程,利用此方程可以算出其他波长下晶体 o 光和 e 光的折射率.计算得到了该样品的 Sellmeier 光学系数:对 n_o , $E_0 = 5.50\text{eV}$, $\lambda_0 = 0.226\mu\text{m}$, $S_0 = 1.004 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, $E_d = 28.10\text{eV}$; 对 n_e , $E_0 = 5.57\text{eV}$, $\lambda_0 = 0.223\mu\text{m}$, $S_0 = 1.017 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, $E_d = 28.10\text{eV}$.在 ABO_3 型钙钛矿材料中, BO_6 八面体基元决定了晶体的基本能带结构,能带分布以及 B 位离子的极化率对晶体的折射率起重要作用.对 PMNT 而言, Mg^{2+} 、 Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 离子在晶体中占据了相同的晶格位置,加上畴的结构和 B 位离子的有序无序态,造成了晶体的结构和能带分布相当复杂.另外,晶格扭曲,离子振动以及不同极化方向离子的相互作用也对材料的光学性能产生一定的影响,这些都是 PMNT 材料光学性能机理复杂的原因.

- [1] Servie R 1997 *Science* **275** 1878
- [2] Yin Z W, Luo H S, Wang P C and Xu G S 1999 *Ferroelectrics* **299** 207
- [3] Luo H S, Xu G S, Wang P C and Yin Z W 1999 *Ferroelectrics* **231** 97
- [4] Luo H S, Xu G S, Xu H Q, Wang P C and Yin Z W 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**(9B) 5581
- [5] Shrout T R, Chang Z P, Kim N and Markgraf S 1990 *Ferroelectrics. Lett. Sect.* **12** 63
- [6] Didomenico M Jr and Wemple S H 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 720
- [7] Lu Y, Cheng Z Y, Park S E, Liu S F and Zhang Q M 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 141
- [8] Barad Y, Lu Y, Cheng Z Y, Park S E and Zhang Q M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1247
- [9] Bing Y H, Guo R and Bhalla A S 2000 *Ferroelectrics* **242** 1
- [10] Brews J R 1967 *Phys. Rev. Lett.* **18** 662
- [11] Burns G and Scott B A 1973 *Solid State Communications* **13** 423
- [12] Lin Z S, Wang Z Z, Chen C T and Li M X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1145 [in Chinese] 林哲帅、王志中、陈创天、李明宪 2001 物理学报 **50** 1145]
- [13] Liu P, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1621 [in Chinese] 刘 鹏、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1621]

Study on principal refractive indices of the ferroelectric single crystal $0.62\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.38\text{PbTiO}_3$ *

Wan Xin-Ming[†] He Tian-Hou Lin Di Xu Hai-Qing Luo Hao-Su

(*State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(Received 20 November 2002; revised manuscript received 24 December 2002)

Abstract

The refractive indices and their dispersions in $0.62\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.38\text{PbTiO}_3$ (PMNT62/38) single crystals were accurately measured with the minimum deviation method at 20°C . The parameters of modified Sellmeier's equation for both n_o and n_e are obtained. We relate the refractive indices to energy-band structure of oxygen-octahedron ferroelectrics and the Sellmeier optical coefficients, $E_0 = 5.50\text{eV}$, $\lambda_0 = 0.226\mu\text{m}$, $S_0 = 1.004 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$ and $E_d = 28.10\text{eV}$ for n_o and $E_0 = 5.57\text{eV}$, $\lambda_0 = 0.223\mu\text{m}$, $S_0 = 1.017 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$ and $E_d = 28.10\text{eV}$ for n_e were obtained through fitting the single-term oscillator equation. For materials with ABO_3 perovskite structure, the octahedral BO_6 unit governs the lower lying conduction bands and the upper valence bands and makes a substantial contribution to the refractive indices.

Keywords: PMNT single crystal, refractive index, Sellmeier optical coefficients

PACC: 7820, 7820D, 7790, 8100

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272075) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA325130).

[†]E-mail: xmw@etang.com