

钽酸锂铁电相变的喇曼光谱研究

蓝国祥 李冠告 李 兵 王华馥

(南开大学物理系)

1981 年 1 月 30 日收到

提 要

本文测定了钽酸锂晶体从室温到居里温度以上 ($20-800^{\circ}\text{C}$) 的喇曼光谱. 没有观察到软模现象. 我们发现在居里点附近, 铁电相和顺电相的喇曼光谱十分一致, 经过居里点喇曼光谱不发生变化. 根据这个新的实验结果和文献上关于用中子衍射测定的晶体结构资料, 我们做出了钽酸锂的铁电相变为有序无序型的推论.

一、引 言

钽酸锂 (LiTaO_3) 晶体是氧八面体型的铁电体, 其铁电相变的居里温度在 610°C 附近. 钽酸锂晶体属于三角晶系, 铁电相的空间群为 C_{3v} , 顺电相的空间群为 D_{3d} . 关于钽酸锂铁电相变性质的研究已有若干报道^[1-4]. Johnston 和 Kaminov^[1] 用喇曼光谱研究了声子频率随温度的变化, 认为钽酸锂的铁电相变是位移型的, 并把室温下频率为 201cm^{-1} 的 A_1 横光学模确定为软模. Penna 和 Porto 等^[2]给出的 A_1 横光学模的喇曼光谱与 Johnston 等给出的基本上一致, 但没有发现任何模软化, 而在 $x(xz)y$ 喇曼光谱的低频部分, 在接近居里点时散射显著增强, 他们把它称为“扩展中心峰”(在本质上与一般所称的中心峰是完全不同的). 通过对扩展中心峰线形的分析, 他们断定这个扩展中心峰不是过阻尼引起的, 而是一种德拜弛豫过程. Ivanova 等^[3]也认为没有软模现象. Servion 和 Gervais^[4]研究了钽酸锂的远红外反射光谱随温度的变化, 他们认为最低频率的 A_1 横光学模是软模, 只是当温度升高接近居里点时迅速变成过阻尼的. 由上述可知, 对钽酸锂铁电相变性质的看法很不一致, 至今还不能做出肯定结论. 我们对钽酸锂的铁电相变进行了喇曼光谱的研究, 希望能为确定钽酸锂铁电相变的性质提供新的证据.

在我们的工作中, 测定了钽酸锂从室温到居里温度以上 ($20-800^{\circ}\text{C}$) A_1 和 E 横光学模的喇曼光谱. 我们没有观察到铁电软模. 我们发现在居里点附近, 铁电相和顺电相的喇曼光谱十分一致, 经过居里点喇曼光谱不发生变化, 这是一个过去从未提到过的新的实验事实. 根据这个新的实验结果以及文献上关于中子衍射测定的晶体结构资料, 我们做出了钽酸锂的铁电相变为有序无序型的推论.

钽酸锂铁电相的点群为 C_{3v} , 顺电相的点群为 D_{3d} , 在每个初基晶胞中包含两个分子, 共 10 个原子, 所以总共有 30 个振动自由度. 根据群论, 在 Γ 点光学振动模的对称性分类为

铁电相 (C_{3v}): $4A_1 + 9E + 5A_2$

顺电相 (D_{3d}): $1A_{1g} + 3A_{2u} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 4E_g + 5E_u$

在铁电相中, A_1 模和 E 模既是喇曼活性的又是红外活性的; 而 A_2 模喇曼和红外都不是活性的. 在顺电相中, A_{1g} 模和 E_g 模是喇曼活性的; A_{2u} 模和 E_u 模是红外活性的; 而 A_{2g} 模和 A_{1u} 模喇曼和红外都不是活性的.

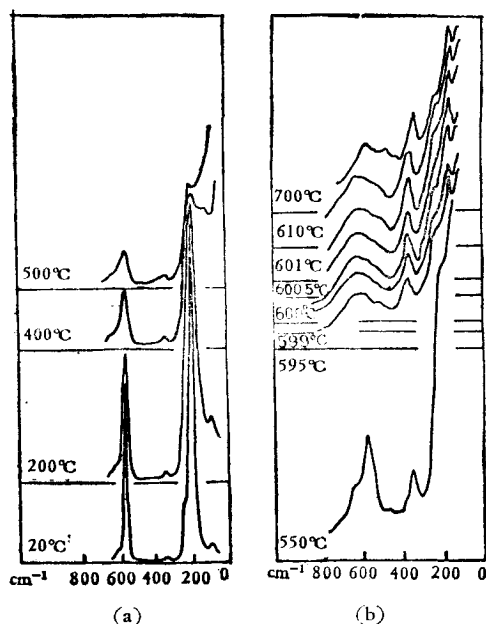
二、实验结果

喇曼光谱仪是 Hilger E612 型改装的, 激发光为氩离子激光 $5145 \text{ \AA}$, 功率约 130 mW . 入射光由一个透镜聚焦到样品上, 用另一个透镜收集 90° 散射光, 并聚焦到喇曼光谱仪的接收狭缝上.

钽酸锂晶体是提拉法生长的, 配料成分为固液同成分点组分 ($\text{Li}/\text{Ta} = 0.95$), 单晶经过单畴化处理. 样品采取 $x-y-z$ 切割, 尺寸为 $5.5 \times 6.5 \times 3.5 \text{ mm}^3$. 样品在恒温炉中加热恒温, 样品附近的温度梯度小于 $2^\circ\text{C}/\text{cm}$, 控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

为获得 A_1 横光学模的喇曼光谱采用 $y(zz)x$ 配置, 即入射光的方向平行于晶体的 y 轴, 散射光的方向平行于晶体的 x 轴, 而入射光和散射光的偏振方向都平行于晶体的 z 轴. 为了获得 E 横光学模的喇曼光谱, 则采用 $z(yz)x$ 配置.

我们在不同温度下记录的 $y(zz)x$ 和 $z(yz)x$ 喇曼光谱分别示于图 1 和图 2. 由 $y(zz)x$ 喇曼光谱可以确定在室温下 4 个 A_1 横光学模的频移分别是 204 cm^{-1} , 244 cm^{-1} , 359 cm^{-1} , 596 cm^{-1} . 另外在 $y(zz)x$ 喇曼光谱中还有频移为 90 cm^{-1} 的峰存在. Johnston 等^[2]把这个峰解释成是 E 模的, 他们认为由于晶体中存在的应变降低了晶体的对称性, 破



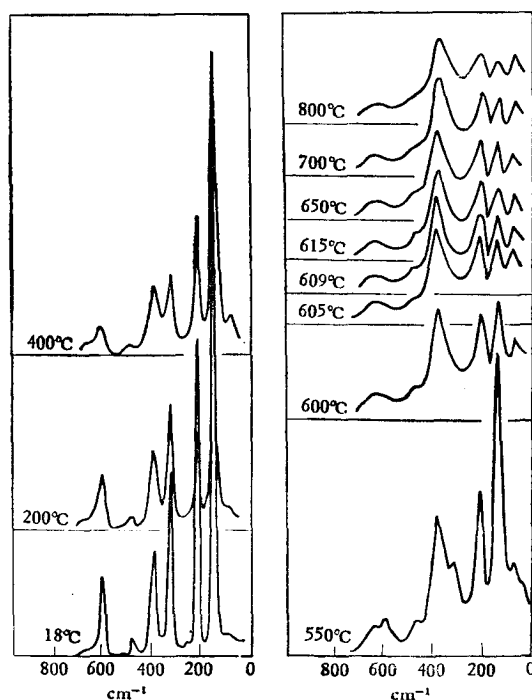
(a) 20—500°C (b) 550—700°C (放大倍数比(a)大一倍)

图 1 钽酸锂的 $y(zz)x$ 喇曼光谱随温度的变化 ($T_c \sim 601^\circ\text{C}$)

坏了喇曼选择定则,使得 E 模也出现在 $y(zz)x$ 配置的喇曼光谱中. 而 Penna 等^[2]则认为从整体看钽酸锂晶体的铁电相具有 C_{3v} 对称性,但由于晶体中存在某种畸变使晶胞的对称性降低到 C_3 ,如果按点群 C_3 计算, A_1 光学模就不只 4 个而变成 9 个,因此他们把 90cm^{-1} 这个峰也看成是 A_1 横光学模之一. 由 $z(yz)x$ 喇曼光谱可以确定在室温下 9 个 E 横光学模的频移分别是

$$\begin{aligned} &75\text{cm}^{-1}, 144\text{cm}^{-1}, 207\text{cm}^{-1}, 258\text{cm}^{-1}, \\ &316\text{cm}^{-1}, 382\text{cm}^{-1}, 464\text{cm}^{-1}, 590\text{cm}^{-1}, \\ &668\text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

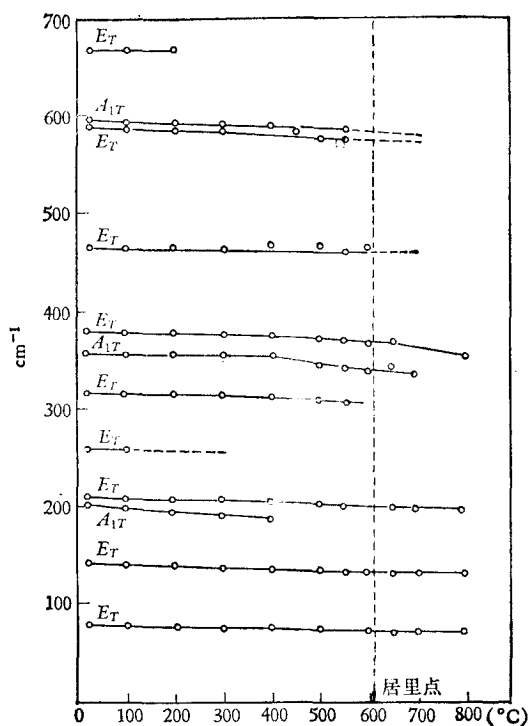
对于 E 横模的识别,在各文献中也存在分歧. 关于钽酸锂喇曼光谱的识谱问题,还没有最后解决,我们将另行研究.



(a) 20—400°C (b) 550—800°C (放大倍数比 (a) 大一倍)

图 2 钽酸锂的 $z(yz)x$ 喇曼光谱随温度的变化 ($T_c \sim 609^\circ\text{C}$)

在我们获得的喇曼光谱中,所有的峰随温度的增加都向低频方向轻微移动,如图 3 所示. 这种轻微移动显然是因原子之间的键合随温度升高而减弱造成的. 我们没有观察到软模的证据. 在我们的 $y(zz)x$ 喇曼光谱中,在 400°C 以上也存在着 Penna 等^[2]指出的扩展中心峰. 我们发现,在居里点附近,铁电相和顺电相的喇曼光谱十分一致. 经过居里点时,铁电相的喇曼光谱延续到高温顺电相而保持不变. 图 3 中 A_1 和 E 横模的频移随温度的变化曲线也表明了这种情况. 这与群论预言的顺电相 D_{3d} 点群的喇曼光谱不符合(应只有一个 A_{1g} 模,四个 E_g 模,且由于对称性的变化,峰的位置也应改变). 文献上未见报道钽酸锂晶体顺电相的喇曼光谱. 铁电相的喇曼光谱延续到顺电相是一个新的实验结果.

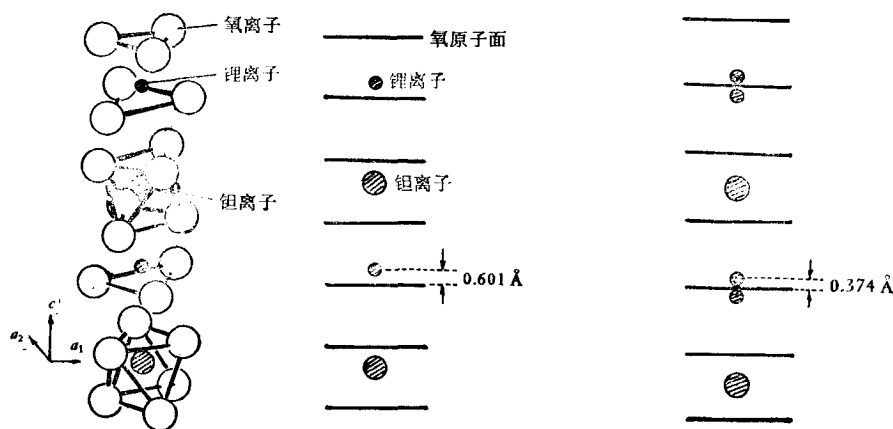
图3 钽酸锂 A_1 和 E 横模的频移随温度的变化

三、讨 论

根据居里点附近铁电相和顺电相喇曼光谱的一致性,考虑到在 400°C 以上 $y(\text{zz})x$ 喇曼光谱低频部分的扩展中心峰,再考虑到钽酸锂晶体结构分析的资料,我们认为钽酸锂的铁电相变是有序无序型的。现在分析讨论于下。

Abrahams 等^[5-7]用 X 射线衍射和中子衍射测定了从室温铁电相到 667°C 顺电相钽酸锂的晶体结构。室温铁电相的晶体结构如图 4 所示,顺电相的晶体结构如图 5 所示。在顺电态,锂离子并不位于氧原子面内,而是有两个平衡位置,分别在氧原子面两旁 $\pm 0.374 \text{ \AA}$ 处。锂离子在这两个平衡位置出现的几率相等。

由上述晶体结构可以推测,在铁电相中锂离子也有两个平衡位置,在室温下分别在氧原子面两旁 $\pm 0.601 \text{ \AA}$ 处,这相当于存在一个双阱势。在铁电相,当温度很低时,由于氧三角比较小,势垒较高,锂离子的热激活也小,因此不可能跃过势垒在两个平衡位置之间跳动,此时锂离子只能取一个平衡位置,并在铁电畴内呈有序分布。当温度升高到 400°C 以上,势垒降低,锂离子的热激活也增加了,锂离子就有可能克服势垒在两个平衡位置之间跃迁。这种跃迁伴随着电偶矩的变化,所以既是喇曼活性的又是红外活性的。这可能是 400°C 以上 $y(\text{zz})x$ 喇曼光谱中出现扩展中心峰的原因。Penna 和 Porto 等^[2]根据扩展中心峰的线形的计算,认为是一种德拜弛豫过程的结果,这可以由锂离子跃迁引起的偶极子弛豫来解释。在 $E//C$ 的远红外反射光谱^[4]的低频部分也确实有相应的反射带存在。



(a) 立体图

(b) 投影示意图

图4 在铁电相(室温)钽酸锂的晶体结构

图5 在顺电相(667°C)钽酸锂的晶体结构

在顺电相,可以认为钽酸锂晶体由微畴组成,微畴为局部有序区集团^[8]. 在每个微畴内,在某一瞬间锂离子都位于同一平衡位置呈有序分布,微畴界在不断移动,在另一瞬间锂离子又可以跃迁到另一个平衡位置. 所以在每一瞬间微畴内都保持着铁电相的对称性(C_{3v})而不是 D_{3d} 的对称性. 从整个晶体看锂离子则在两个平衡位置呈无序分布. 在顺电相的微畴内,如果锂离子由一个平衡位置穿过氧三角到达另一个平衡位置的慢飞越时间比喇曼过程的作用时间(10^{-11}sec)慢许多,喇曼效应就能“快拍”微畴的瞬时点阵,所以铁电相的喇曼光谱就能保持到顺电相. 因此在居里点附近顺电相的喇曼光谱与铁电相的一致. 而X射线衍射和中子衍射分析得出的具有对称中心的 D_{3d} 对称性则是时间和空间平均的结果.

关于在顺电态可能存在涨落的微畴,近年来在理论上曾有所论证. 分子动力学研究的电子计算机模拟实验结果表明,在二维模型下在 T_c 以上存在微畴,离 T_c 较远时($T > T_c$),尺寸变小,数目增多^[9]. 另外在一维模型中得到非线性孤立子解^[8],即微畴壁的运动. 目前文献上实验研究的结果也表明,在远高于居里点时微畴仍可能存在. 亚硝酸钠(NaNO_2)的居里点是 163°C ,其 230°C 的喇曼光谱仍为铁电相的谱线,作者是用涨落的有序区解释的^[10,11]. 用顺磁共振研究KDP类晶体的相变过程的实验结果表明,由单线(高对称相)到双重线(低对称相)的过渡不发生在居里点 T_c ,而在远高于 T_c 的 T^* . 如在KDA中, T^* 比 T_c 高 153°C ;在ADA-ADP混晶中 T^* 比 T_c 高 168°C ,作者也是用微畴解释的^[12].

工作中曾与张光寅同志进行过有益的讨论,谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] W. D. Johnston and I. P. Kaminov, *Phys. Rev.*, **168**(1968), 1045.
- [2] A. F. Penna, S. P. S. Porto and A. S. Chaves, Proc. of the 3rd Int. Conf. on Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski et al., p. 890, Flammarion, (1976).
- [3] S. V. Ivanova, V. S. Gorelik and B. A. Strukov, *Ferroelectrics*, **21**(1978), 563.
- [4] J. L. Servion and F. Gervais, *Solid State Commun.*, **32**(1979), 387.
- [5] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solid*, **28**(1967), 1685.
- [6] S. C. Abrahams, W. C. Hamilton and A. Sequeira, *J. Phys. Chem. Solid*, **28**(1967), 1963.
- [7] S. C. Abrahams, E. Buchler, W. C. Hamilton and S. J. Laplace, *J. Phys. Chem. Solid*, **34**(1973), 521.
- [8] J. A. Krumhansl and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. B*, **11**(1975), 3535.
- [9] T. Schneider and E. Stoll, *Ferroelectrics*, **12**(1976), 31.
- [10] A. D. Prasad Rao and S. P. S. Porto, Proc. of the 3rd Int. Conf. on Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski et al., p. 877, Flammarion, (1976).
- [11] *Laser Focus*, October (1979), 46.
- [12] R. Blinc, *Ferroelectrics*, **20**(1978), 121.

RAMAN SPECTRA STUDY OF FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN LiTaO_3

LIAN GUO-XIANG LI GUAN-GAO LI BING WANG HUA-FU

(Department of Physics, Nankai University)

ABSTRACT

The Raman spectra of LiTaO_3 have been studied from 20°C to 800°C. No softening of ferroelectric mode has been detected. The striking feature of our results is that the Raman spectra of the ferroelectric phase merge into the paraelectric phase without any appreciable discontinuity at the phase transition. On the basis of these new experimental results and the crystal structure data in literature, we suggest that the ferroelectric phase transition in LiTaO_3 may have an order-disorder character.