

研究简报

$\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 铁弹相变的喇曼光谱研究*

陈 亭

(南开大学物理系)

洪 广 言

(中国科学院长春应用化学研究所)

1985年11月8日收到

提 要

在200—300°C范围测量了单斜I钨系五磷酸盐 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) 晶体的软光学模喇曼谱。不同 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 的 A_g-B_{2g} 和 A_g-A_g 软模在铁弹相变点都软化到 20 cm^{-1} , 另一个 B_g-B_{2g} 软模则软化到 38 cm^{-1} 。

软模频率对温度的依赖关系表明, 这些晶体是很好的平均场理论系统。 A_g-B_{2g} 软模与 e_s 的耦合对铁弹相变起主要作用, 此软模的强度变化可由双向线性模耦合模型来解释。这个系统 T_c 从 La 到 Tb 的增高是钨系收缩的结果。

一、引 言

由于钨系五磷酸盐 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 单晶可作为高激活离子浓度的激光材料而引起人们的注意^[1]。较大稀土离子 ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Tb}$) 的 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 单晶在室温下属于单斜晶系, 空间群为 C_{2h}^1 , 被称为单斜 I $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 以区别于其它空间群为 C_{2h}^2 的单斜 II $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 。这一族晶体在室温下具有自发弹性应变 e_s , 属于铁弹相, 但它们对正交晶系的偏离很小, 它们晶胞参数中的 β 角对直角的偏离小于 0.5° , 实际上原子最多只要移动 0.05 nm 晶体的对称性就过渡到正交晶系。在相转变温度 T_c 以上, 自发应变消失, 晶体过渡到顺弹相, 具有正交 D_{2h}^1 的对称性^[2], 铁弹相变点从 La 到 Tb 在 $120-175^\circ\text{C}$ 之间^[3]。

对这一族晶体的铁弹相变的光散射研究方面, 从布里渊散射发现 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ 的弹性系数 C_{55} 在相变点附近完全软化^[4], 从喇曼散射发现 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ 中的有限软化的软光学模^[5-8]。这些研究表明, 这一族同形晶体从结构相变角度来看, 是一个十分纯的非极性光学模和声学模耦合系统, 也是十分典型的平均场理论系统。

在本文中, 我们报道全部八种单斜 I 单晶: $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$, $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$, $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$, $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$, $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ 从室温到 300°C 与铁弹相变有关的软光学模喇曼散射结果。讨论了它们与铁弹相变的关系。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

二、晶体及实验条件

$\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 单晶用水热法生长^[2], 它的晶体结构数据可见文献 [9, 10]. 每个元胞内四个分子以四面体 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 为结构单元, 通过共有部份顶角氧原子形成沿 a 轴方向无限延伸的阴离子带 $(\text{P}_{10}\text{O}_{28})_{x\infty}^{6-}$, 镧系离子与两个阴离子带的各四个氧原子络合. 从 La 到 Tb 晶格参数由于镧系收缩而减小, 但保持同形晶体结构. 从顺弹相过渡到铁弹相, 原来正交对称性中的对称面 (001) 和滑移面 (100) 消失, 因此阴离子带的对称性从 m, i 降为只有对称心 i . 关于 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 单晶的正则振动的不可约表象的商群分析, 可见我们以前的报道^[11].

喇曼散射以 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 或 488.0 nm 激发线为光源, 功率 500 mW, 大部份工作在 GDM-1000 双单色仪上进行的, $\text{LaP}_3\text{O}_{14}$ 及 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 在 SPEX 1403 上进行的. 由于单斜 β 角对直角的偏离小于实验装置中的角度不准确度 ($3-5^\circ$), 所以可以采用 90° 散射几何配置. 室温以上的实验将样品放在小恒温炉内, 控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

三、实验结果

室温下各种可能的偏振喇曼谱以 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 为例示于图 1. 各同形晶体的喇曼谱十分

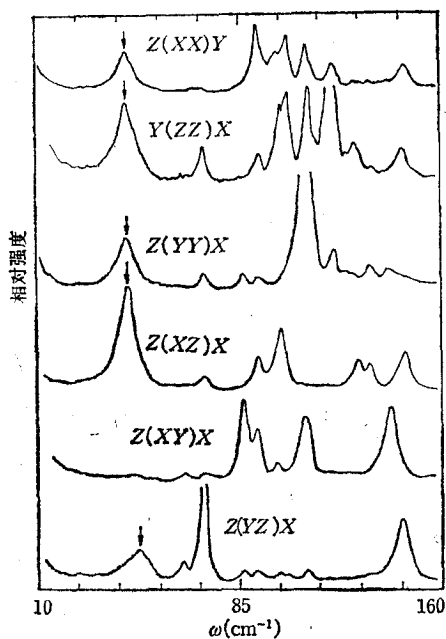


图 1 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 在室温下的低波数偏振喇曼谱
↓ 为软模

相似, 而且绝大部分谱线的频率不随温度而变^[11], 只有最低波数的 A_g, B_g 模是软模. 下面描述三种不同的软模, 前两种软模对于

$$\text{Ln} = \text{La},$$

Nd, Tb 与文献 [5—8] 的结果一致. 第三种软模还未见报道.

1. A_g-B_{2g} 软模

A_g-B_{2g} 模 (铁弹相 C_{2h} 中为 A_g , 顺弹相 D_{2h} 中为 B_{2g} , 下同) 的不可约表象为 ZX , 以 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 为例, 它的谱线随温度的变化如图 2(a) 和 2(b). 从 La 到 Tb 八个样品的 A_g-B_{2g} 软模频率随温度的变化如图 3. 室温下 A_g 模频率从 La 到 Tb 递增, 我们以前在 80 K 下也得到同样的变化关系, 这可以解释为镧系原子随原子序数增大, 离子半径减小, 络合能力增强, 使晶胞趋于更紧密的排列的结果, 也就是说所谓的镧系收缩的结果^[11]. 图 3 表明, 不同样品的 A_g-B_{2g} 软模变化规律十分相似, 而且在各自相变点附近都软化到 $19-20 \text{ cm}^{-1}$.

图 4 为 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 的 A_g-B_{2g} 软模的 ω^2-T 关系, 从高温和低温两支 ω^2-T 直线的交点可以确定 T_c , 而两直线与 T 轴的交点分别为 T'_0 和 T''_0 . 对于用这样方式确定的 T_c, T'_0

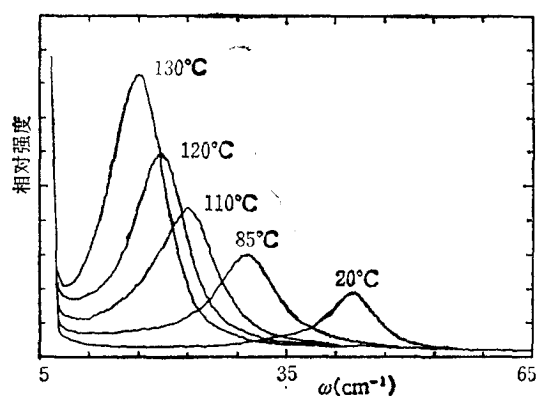
和 T_0'' , 软模频率和温度的关系可以写成

$$\begin{aligned}\omega &= A'(T_0' - T)^{\beta'} & T < T_c; \\ \omega &= A''(T - T_0'')^{\beta''} & T > T_c.\end{aligned}\quad (1)$$

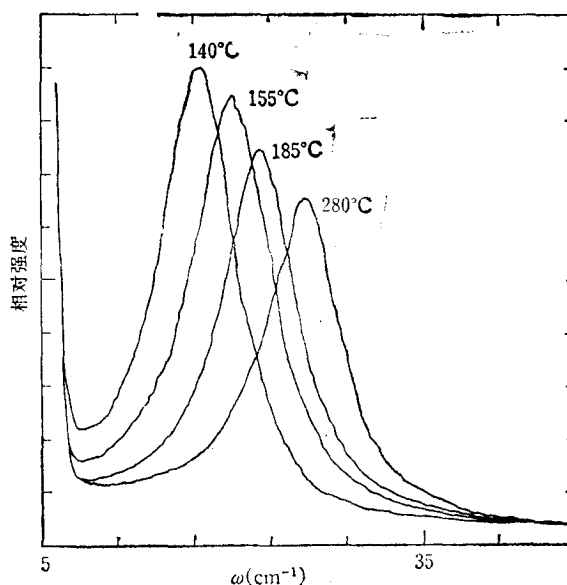
从 $\log \omega - \log (T_0' - T)$ 和 $\log \omega - \log (T - T_0'')$ 直线关系所确定的 β' 和 β'' , 以及其它参数 T_c , T_0' , T_0'' 列于表 1.

除 $\text{SmP}_3\text{O}_{14}$ 和 $\text{TbP}_3\text{O}_{14}$ 外, 升温过程光谱实验所确定的 T_c 与升温过程铁弹畴观察得到的 $T_c^{[3]}$ 基本一致. $\text{SmP}_3\text{O}_{14}$ 晶体呈黄色, 对绿光有强吸收, $\text{TbP}_3\text{O}_{14}$ 在黄绿区有强荧光, 强的光吸收会引起局部过热, 进而产生局部热应变, 使自发应变的消失发生在较高的温度, T_c 值偏高. 图 3 中 $\text{SmP}_3\text{O}_{14}$ 和 $\text{TbP}_3\text{O}_{14}$ 曲线已各向温度低的方向平移 9°C 和 6°C .

表 1 中 β' 和 β'' 值各在温度范围 $T_0' - T = 30 - 90^\circ\text{C}$ 和 $T - T_0'' = 140 - 200^\circ\text{C}$ 内取得, 它们都接近 0.5, 这说明单斜 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 是很好的平均场(或朗道理论)系统. 这个结果与其它实验关于临界指数的结果是一致的, 例如对自发应变



(a) $T < T_c$



(b) $T > T_c$

图 2 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 的 A_g-B_{2g} 软模谱线随温度的变化

表 1 单斜 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 的 A_g-B_{2g} 软模随温度变化的参数

$\text{LnP}_3\text{O}_{14}$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_0'(^{\circ}\text{C})$	$T_0''(^{\circ}\text{C})$	β'	β''	$T_c(^{\circ}\text{C})^{[3]}$
$\text{LaP}_3\text{O}_{14}$	120	144	-4	0.48	0.46	122
$\text{CeP}_3\text{O}_{14}$	128	157	-7	0.49	0.47	127
$\text{PrP}_3\text{O}_{14}$	138	163	-7	0.51	0.48	137
$\text{NdP}_3\text{O}_{14}$	146	172	10	0.49	0.47	146
$\text{SmP}_3\text{O}_{14}$	166	188	25	0.48	0.48	157
$\text{EuP}_3\text{O}_{14}$	159	184	29	0.48	0.48	160
$\text{GdP}_3\text{O}_{14}$	175	198	55	0.50	0.47	172
$\text{TbP}_3\text{O}_{14}$	179	205	69	0.49	0.48	173

c_s , $\beta = 0.500$, 对弹性系数 C_{55} , $\gamma = 1.00^{[12]}$.

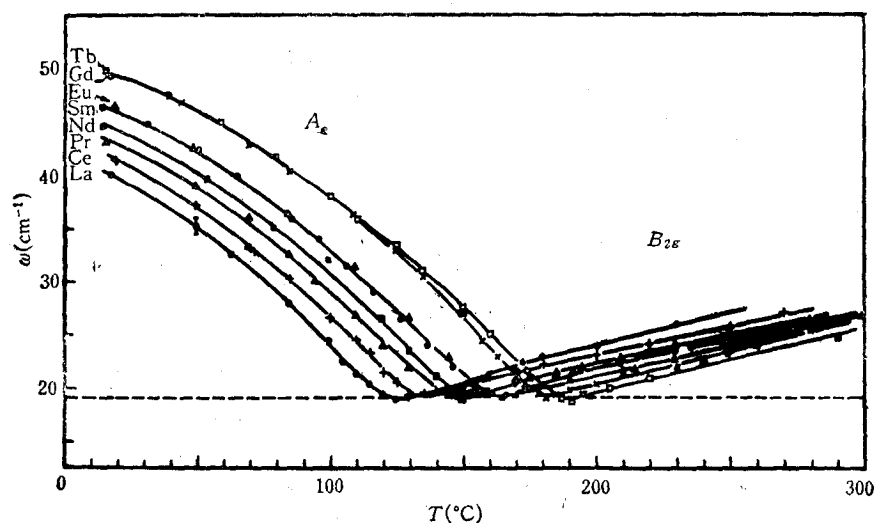


图3 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Tb}$) 的 A_g-B_{2g} 软模频率随温度的变化

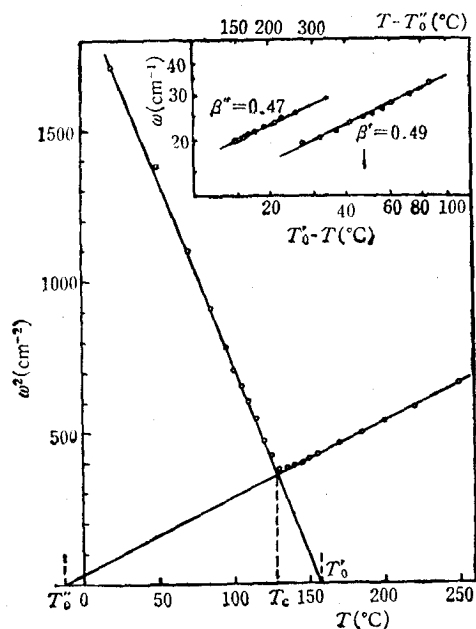


图4 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 的 A_g-B_{2g} 软模的 ω^2-T 曲线及由对数关系确定 β' 和 β''

A_g-B_{2g} 软模一样,但是变化幅度要小得多,它的强度随温度变化不大。

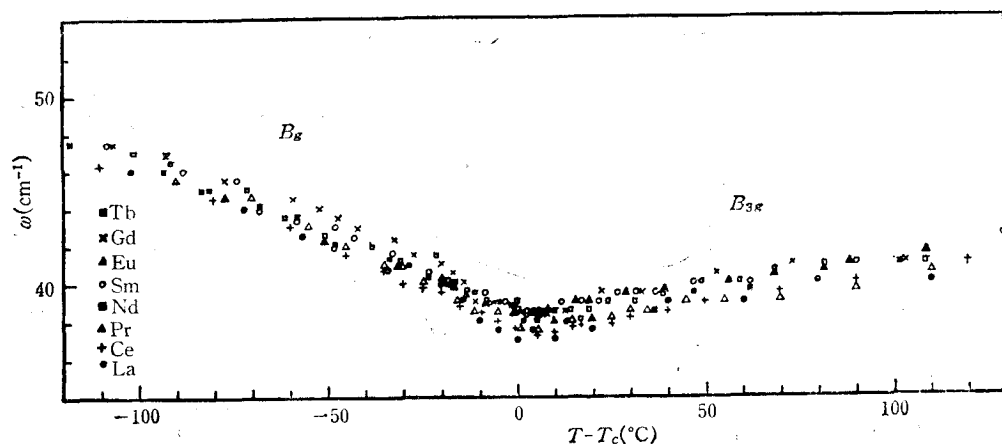
3. A_g-A_g 软模

A_g-A_g 模的不可约表象为 XX, YY, ZZ , 软模以 ZZ 谱最强,在室温下它的强度为 $A_g(XZ)$ 谱的 60%。 A_g-A_g 软模的频率-温度关系与 A_g-B_{2g} 模几乎完全重合,但在升温中强度单调下降,在测量较弱的 $A_g(XX)$ 和 $A_g(YY)$ 时,温度还未升到 T_c , 它们的谱线往往就淹没在中心杂散峰的背景中。图6为 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 的 $A_g-A_g(ZZ)$ 软模随温度的变化。

A_g-B_{2g} 软模在整个温度范围都保持欠阻尼的特征,它的线宽变化不大,以 $\text{LaP}_3\text{O}_{14}$ 为例,半高宽度在 T_c 以下,随升温而增加,在 $7-8.5 \text{ cm}^{-1}$ 之间,在 T_c 以上直至 250°C 保持在 7 cm^{-1} 左右,实验中双单色仪 SPEX 1403 狭缝为 $4 \times 200 \mu\text{m}$, 相应的光谱宽度为 2 cm^{-1} , 但它的积分强度有很大变化 (图2(a), 2(b))。

2. B_g-B_{3g} 软模

B_g-B_{3g} 模的不可约表象为 YZ , 从 La 到 Tb 频率稍微上升,各样品的软模 $\omega-(T-T_c)$ 关系如图5, 它们在 T_c 附近都软化到 38 cm^{-1} 附近,可见 B_g-B_{3g} 软模随温度和随 Ln 离子变化规律与

图5 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Tb}$) 的 B_g-B_{2g} 软模

四、讨 论

1. A_g-B_{2g} 软模强度的变化

Scott^[6] 用光学模 A_g-B_{2g} 与应变 e 耦合的模型来解释 A_g-B_{2g} 软模与 c_{55} 的同时软化, 并得到

$$c_{55}(T) = c_{55}(0) - \frac{F^2}{\omega_{op}^2(T)}, \quad (2)$$

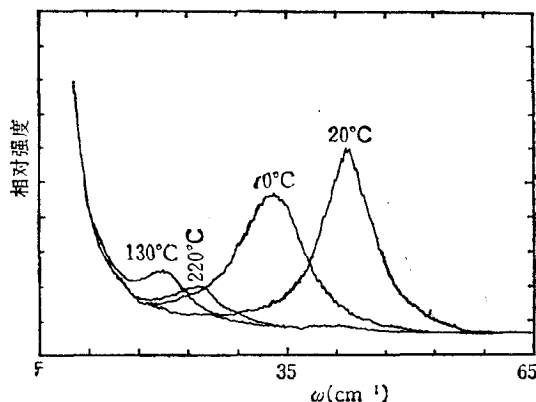
$c_{55}(0)$ 为不存在耦合时的弹性系数, $\omega_{op}(T)$ 为不同温度下的软光学模频率。用喇曼实验的 $\omega_{op}(T)$ 的数据, 以 F 为参数, 能很好地拟合布里渊实验的 $c_{55}(T)$ 的结果。由于弹性系数先软化到零, 因此光学模还没完全软化就发生结构相变。

根据 Reese 等人^[13] 的模耦合系统的光散射的一般理论, 把 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 看作非极性软光学模与声学模的谐振子线性耦合系统, 并认为只有机械推动力(没有电的推动力)作用在这个非极性软光学模上, 并考虑到喇曼实验的频率范围这大于声学模的频率, 得到软光学模的喇曼散射功率谱密度为

$$S(\omega)_{op} \propto \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega) + 1] \cdot \frac{a \omega \Gamma}{(\omega_{op}^2 - \omega^2)^2 + (\omega \Gamma)^2}, \quad (3)$$

ω_{op} 和 Γ 为光学模的本征频率和阻尼, a 为线性耦合系数, $n(\omega) = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}$ 为爱因斯坦-玻色因子。

(3) 式表明, 软光学模仍有良好的洛伦兹线型, 在这个快振子和慢振子耦合的系统中, 对快振子来说, 系统好象是去耦合的。计算机模拟 (3) 式, 其结果与图 2(a), 2(b) 很相似, 进一步作积分强度的拟合, $\omega_{op}(T)$ 取实验值, Γ 取 8 cm^{-1} , 为了消除中心杂散峰的

图6 $\text{CeP}_3\text{O}_{14}$ 的 A_g-A_g (ZZ) 软模谱线随温度的变化

影响, 频率范围取 $8-56 \text{ cm}^{-1}$, 以积分强度的理论值的倍乘常数为拟合参数, 对 $\text{LaP}_3\text{O}_{14}$ 的最佳拟合如图 7. 这里没有对实验的谱线作仪器函数的消卷积, 但 Γ 的取值已包含了

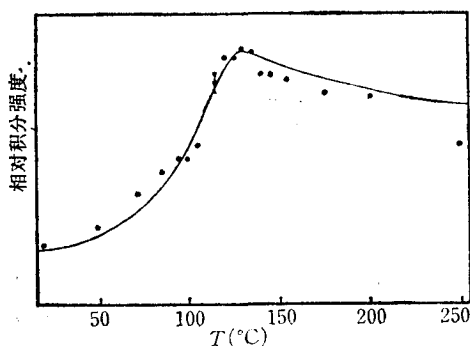


图 7 A_g-B_{2g} 软模积分强度的拟合 ● 为 $\text{LaP}_3\text{O}_{14}$ 的实验值, 实线为 (3) 式的理论值, 积分范围 $8-56 \text{ cm}^{-1}$

仪器的光谱宽度, 虽然不够严格, 但理论与实验的结果基本符合, 这说明 $\omega_{\text{op}}(T)$ 和 $n(T)$ 足以描写谐振子强度的变化, (3) 式中的耦合系数 a 可以取常数.

2. 镧系收缩对铁弹相变的影响

由 (2) 式, 晶格不稳定的条件为

$$c_{55}(T_c) = 0,$$

即

$$c_{55}(0) - \frac{F}{\omega_{\text{op}}^2(T_c)} = 0.$$

晶格不稳定到底发生在哪一温度, 应该由参数 $c_{55}(0)$, F , $\omega_{\text{op}}(T_c)$ 来决定, 这里的 F 相当于 (3) 式模耦合表达式中的 $\rho a^{[13]}$, ρ 为密度. 所有单斜 I 的 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 的各软模都有相同的 $\omega_{\text{op}}(T_c)$ 值, 表明这些同形晶体的参数 $c_{55}(0)/F$ 是相同的.

目前虽然还缺乏液氮温度下的实验数据, 但从室温及液氮温度下的数据可以合理地推论, 如果在液氮温度以下没有相变发生; 那么由于镧系收缩, 即使在极低温下, A_g , B_g 软模的频率也应该从 La 到 Tb 递增, 考虑到这些同形晶体的软模随温度变化的相似性, 较大原子序数的稀土离子的晶体, 需要较高温度才能达到 $\omega_{\text{op}}(T_c)$ 值, 因而有较高的 T_c , 这就说明了表 1 中 T_c 的变化.

压力下的喇曼和布里渊实验^[14]表明, T_c 随着压力的增加而增高, 压力引起的喇曼频移温度关系曲线的移动与我们图 3 的结果很相似. 文献 [14] 得到

$$dT_c/dP = 21.75 \text{ K/kbar},$$

从表 1 的数据, La 到 Tb 镧系收缩的效果相当于压力 2.7 kbar 的变化, 而从 Ce 到 Tb 的 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 晶胞体积变化为 4.6%^[2].

3. 软模对称性对模耦合的影响

内应变与光学模线性耦合的对称性要求是耦合的双方至少有一个共同的不可约表象. A_g-B_{2g} 软模与 e_s 有共同的不可约表象 XZ , 而且 e_s 是只出现在单斜相的自发应变, 从晶体结构来看, $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 具有层带结构, $(\text{P}_{10}\text{O}_{28})_{\infty}^{6-}$ 层带大致位于 (ac) 平面, 层带之间只靠镧离子的络合键结合, 因此 A_g-B_{2g} 软模特别容易与 (ac) 平面内的切应变耦合, 它们的耦合是发生铁电相变的原因.

Errandonea^[12] 把 (2) 式也用于 B_g-B_{3g} 软模与 e_4 的耦合(它们的不可约表象都是 YZ), 能很好地拟合 $c_{44}(T)$ 的数据, 但是这个光学模及 c_{44} 的软化程度都很小,

$$c_{44}(T_c) \neq 0,$$

而且 e_4 不是单斜相的自发应变, 因此它们的耦合对相变不起决定作用.

单斜相的 A_g 在正交相分裂为 $A_g(XX, YY, ZZ) + B_{2g}(XZ)$, 虽然两者的频率分裂

小于仪器的光谱宽度,但是它们的强度变化趋势很不同,因此不能用(3)式来描述 A_g-A_g 软模的行为,也就是说 A_g-A_g 软模与 e_s 之间至少不存在线性耦合. 另外,如果只考虑对称性, A_g-A_g 软模可能与 $e_i (i=1, 2, 3)$ 耦合,而导致 $c_{ii} (i=1, 2, 3)$ 软化,但实际上 c_{55} 的软化是占优势的,在升温过程,当 $c_{55} \rightarrow 0$, 晶格趋于稳定的正交结构, c_{ii} 变硬. 以上这些原因可能引起升温过程中 A_g-A_g 软模的强度单调下降,这一问题有待继续研究. 可以说, A_g-A_g 软模对相变也不起决定作用.

作者感谢 G. Schaack 教授在模耦合方面有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] H. G. Danielmeyer, H. P. Weber, *IEEE, J. Quantum Electron. a.* **E-8**(1972), 805.
- [2] 洪广言、越淑英, 硅酸盐学报, **11**(1983), 173.
- [3] 李宝祥、李红军、洪广言, 硅酸盐学报, **12**(1984), 478.
- [4] J. C. Tolédano, G. Errandonea, J. P. Jaguin, *Solid State Commun.*, **20**(1976), 905.
- [5] D. L. Fox, J. F. Scott, P. M. Bridenbaugh, *Solid State Commun.*, **18**(1976), 111.
- [6] J. F. Scott, *Ferroelectrics*, **20**(1978), 69.
- [7] G. Errandonea, J. Sapriel, *Solid State Commun.*, **32**(1979), 391.
- [8] W. K. Unger, *Solid State Commun.*, **29**(1979), 601.
- [9] 林永华、刘书珍、胡宁海、周清廉, 物理学报, **30**(1981), 709.
- [10] 林永华、胡宁海、王明义、史恩栋, 化学学报, **40**(1982), 211.
- [11] 陈亭、洪广言, 光谱学与光谱分析, 待发表.
- [12] G. Errandonea, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 5221.
- [13] R. L. Reese, I. J. Fritz, H. Z. Cummins, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 4165.
- [14] G. Errandonea, H. Savary, *Ferroelectrics*, **36**(1981), 427.

RAMAN-SPECTROSCOPIC STUDY OF FERROELASTIC PHASE TRANSITION IN LANTHANUM PENTAPHOSPHATES

CHEN TING

(Physics Department, Nankai University, Tianjin)

HONG GUANG-YAN

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The soft optic mode spectra of monoclinic I lanthanum pentaphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) are measured in the range of 20—300°C. The A_g-B_{2g} and A_g-A_g soft modes in different $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ all soften to 20 cm^{-1} at ferroelastic transition temperature T_c . Another B_g-B_{3g} soft mode softens to 38 cm^{-1} at T_c .

The coupling of A_g-B_{2g} soft mode with e_s plays an essential role in the phase transition and the temperature dependence of soft-mode intensity can be described by means of the bilinear mode-coupling model. The increment of T_c from La to Tb in this system is owing to the lanthanum contraction.