

$P3_121(D_3^4)$ 空间群晶体的 Raman 谱研究(I)

二元系压电晶体 $Al_{1-x}Ga_xPO_4$ 的 Raman 谱

夏海瑞 秦自楷 李丽霞¹⁾ 邹志强

山东大学物理系, 济南 250100

1993年2月12日收到; 1993年3月24日收到修改稿

测得了二元系压电晶体磷酸铝镓 $Al_{1-x}Ga_xPO_4$ ($x=0.12$) 的 Raman 谱, 与 $\alpha-AlPO_4$ 晶体的 Raman 谱相比, 声子频率的红移多于蓝移; E 类振动的 TO 和 LO 模的劈裂明显减少, 依据晶格动力学的观点解释了这些特点.

PACC: 8110D; 6110M; 6150E; 3380W

一、引 言

非铁电性二元系压电晶体磷酸铝镓 $Al_{1-x}Ga_xPO_4$ (缩写为 AGP)^[1] 与 $\alpha-AlPO_4$ 晶体都是 α 石英的同晶型系列晶体之一. 三者同为重要的压电晶体材料. α 石英晶体 Q 值高, 温度特性好, 但压电常数小; $\alpha-AlPO_4$ 晶体也具有较高的 Q 值, 压电常数比 α 石英的大, 虽然其热稳定性较 α 石英的稍差, 但远比铌酸锂、钽酸锂晶体的好, 普遍认为 $\alpha-AlPO_4$ 晶体较之 α 石英晶体更适合于做宽带、低耗的声表面波、声体波器件. 对于掺杂组分 $x=0.12$ 的 AGP 晶体, 除具有 $\alpha-AlPO_4$ 晶体的优点外^[2], 其人工培育较易, 透明度明显提高, 并有多种零频率温度系数切型, 极有发展前途. 本文通过对掺杂组分 $x=0.12$ 的 AGP 晶体样品的微观结构进行 Raman 谱分析, 进一步探讨镓离子的存在对晶体压电等性能的影响.

二、 $P3_121(D_3^4)$ 空间群晶体简正模的群论对称性分类讨论

AGP 晶体与 $\alpha-AlPO_4$ 晶体同构, 具有相同的空间群 $P3_121(D_3^4)$. 利用“国际表”中相关的俯视图^[3], 可求出第一布里渊区中心 Γ 点 $P3_121$ 空间群的可约表示, 如表1所示.

表1 在 Γ 点时 $P3_121$ 空间群的可约表示

对称操作的 赛兹算符	$\{1 0\}$	$\{3[001] T\}$ $(0,0,\frac{1}{3})$	$\{3^2[001] T\}$ $(0,0,\frac{2}{3})$	$\{2[100] T\}$ $(0,0,\frac{2}{3})$	$\{2[010] T\}$ $(0,0,\frac{1}{3})$	$\{2[110] 0\}$
特征标	36	0	0	-2	-2	-2

由商群理论, 可将上述可约表示约简为

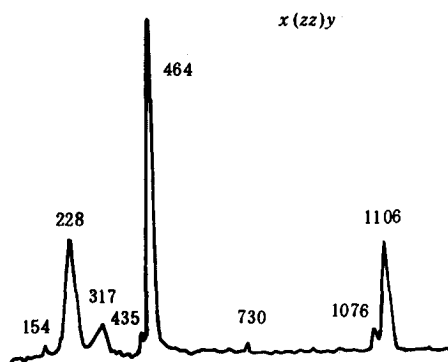
$$6c \text{ 位置: } 3A_1 + 3A_2 + 6E;$$

1) 本校实验中心工作.

3a 位置: $1A_1 + 2A_2 + 3E$.

本文注意到部分文献中,在运用 Loudon 公式时,有些细微差别,以致所得结果不同. 本文将散射效率计算附于文末.

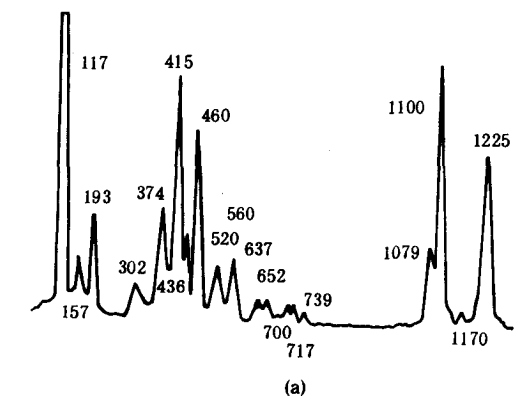
图1 SP 几何配置 散射面为 oyz 平面; 实验中逆时针方向绕 x 轴转动样品, Raman 声子的波矢 k 与光轴 (z 轴) 的夹角 θ 从 0° 到 90° 变化

图2 $x(zz)y$ 几何配置的 Raman 谱

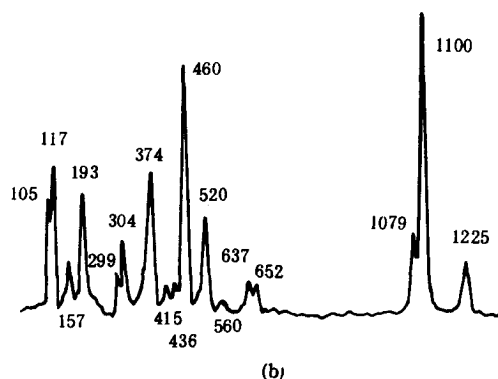
基本保持了 $\alpha\text{-AlPO}_4$ 晶格振动的 A_1 类对称模式^[8,9];但由于镱离子的存在,明显的不同是 $\alpha\text{-AlPO}_4$ 的 160 cm^{-1} 强模变成了 AGP 的 154 cm^{-1} 弱模. 在实验误差范围内,也看得出个别对应谱线的频移差别.

2. 关于 E 类振动模的识别

对于 $x(yx)y$, $x(yz)y$ 和 $x(zx)y$ 三种几何配置,都是只有极性声子 $E^*(\text{TO})$ 和 $E^*(\text{LO})$ 的散射效率不为零. 类似地, Raman 谱也不受晶体旋光性的影响; x 和 y 轴也是等效的. 实验结果如图3所示. 17支极性振动模全部被观测到,其中有4支观测



(a)



(b)

图3 $x(yx+yz)y$ 几何配置(a)和 $x(zx)y$ 几何配置(b) 的 Raman 谱表2 声子谱(单位为 cm^{-1})及对称类

晶体	AGP($x=0.12$)		$\alpha\text{-AlPO}_4$	
A_1 类	154		160	
	228		220	
	317		334	
	435		437	
	464		460	
	730		728	
	1076		1040	
	1106		1110	
E 类	TO	LO	TO	LO
	105	105	105	106
	117	117	117	117
	157	157	160	160
	193	193	195	195
	299	304	305	305
	374	374	372	381
	415	415	415	417
	436	436	437	438
	460	520	465	523
	560	560	563	564
	637	652	651	652
	700	717	701	717
	739	739	745	745
	1079	1079	1098	1100
	1100	1100	1102	
	1170	1170	1130	1130
	1225	1225	1228	1228
				1243

此外,实验中还观测了 $y(xy)z$ 和 $x(xz)y$ 两种几何配置的 Raman 谱. 结果并非仅有 $E^*(\text{LO})$ 模出现. 看来, AGP 晶体也是一种旋光性较强的晶体,因为这是典型的两类 Raman 谱受旋光性影响的几何配置.

AGP 晶格振动的全部声子谱列于表2. 同时, 表2也包括了 α - AlPO_4 晶体的实验结果^[8], 以资比较.

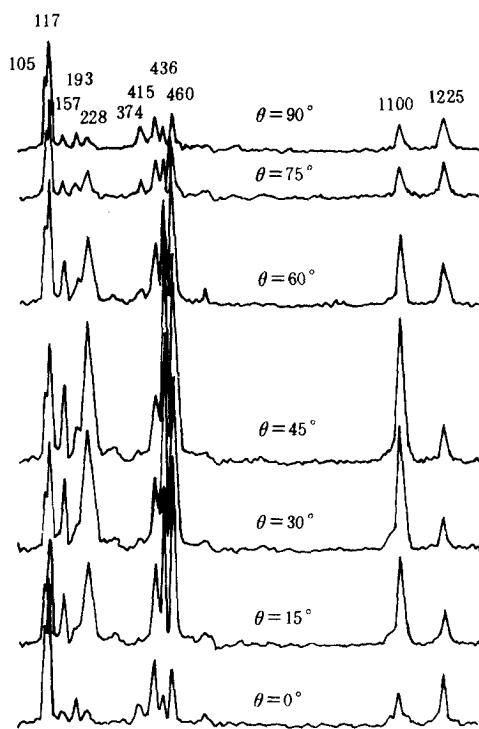


图4 sp 几何配置中不同角度 θ 对应的 Raman 谱

3. 异常声子的方向色散

sp 几何配置对观测异常声子的方向色散, 相对较为有利. 当 θ 角在 0° 与 90° 之间变化时, 唯有异常声子的散射效率不为零, 且为 θ 的单值函数, 按照图1所示的方法, 每 15° 扫描一次. 所得异常声子的色散频谱如图4所示. 各声子支的色散现象十分显著; 不同声子支的色散能力相差很大. 此外, 由于晶体旋光性的影响, 极性振动模未能全部显示出来, 而非极性的 A_1 类声子却有很强的模出现; 并且很明显, 在 45° 角附近时, 旋光性对 A_1 类声子的影响最甚. 这是因为 45° 角时, 几何配置使得或者入射光与光轴同向, 或者散射光与光轴同向. 这正是上述所谓的典型的两类几何配置状态.

五、讨 论

Harrison^[11]曾详细比较了 α - AlPO_4 晶体与 α 石英晶体结构上的相似之处. α 石英的内部结构类型是硅-氧四面体 SiO_4^{4-} , 而 α - AlPO_4 的内部结构类型则是分布相间的磷-氧四面体 PO_4^{3-} 和铝-氧四面体 AlO_4^{5-} . AGP 晶体是 α - AlPO_4 晶体的“掺杂取代”晶体, 即部分铝-氧四面体被镓-氧四面体 GaO_4^{5-} 取代. 一些文献^[12-14]报道 PO_4^{3-} 在晶体中的总体振动行为与自由状态的振动情况颇为近似. 一个孤立四面体的对称点群为 $\bar{4}3m(Td)$. 并已知孤立的 PO_4^{3-} 有4种 Raman 活性振动模式^[15]. 既然铝离子(及少量镓离子)与磷离子一样是占位式的替代了 SiO_4^{4-} 中心的硅离子, 由 PO_4^{3-} 的振动特点可推测 AlO_4^{5-} (及 GaO_4^{5-}) 的振动也应有一定的独立性. 不同的是, 从元素周期表所列出的位置上看, 磷的正离子性比硅的稍弱, 而原子量却稍大. 因此, PO_4^{3-} 的一套振动模, 尤其是极性振动模, 与 SiO_4^{4-} 的对应相比, 应稍显红移; 而对于 AlO_4^{5-} 的同样分析, 结论则恰恰相反, 即应稍显蓝移. 可见, α - AlPO_4 晶体的最低振动模的波数要略小于 α 石英, 而最高振动模的波数将略大于 α 石英. 这与实验结果^[6,9]相符. 在镓离子部分地取代铝离子而形成的 AGP 晶体中, 虽然镓离子半径比铝离子的大了24%, 但 AGP 的原胞体积却是随组分 x 的增大而减小^[1]. 由此可估计到镓、氧离子间的相互作用较之铝、氧离子间的有所增强, 而四面体 GaO_4^{5-} 与 PO_4^{3-} 之间的相互作用较之 AlO_4^{5-} 与 PO_4^{3-} 之间的也有所增强. 但镓的原子量是铝的2.6倍. 两因素相比, 后者的影响似乎较甚些, 由此可推测 AGP 的晶格振动模较之 α - AlPO_4 , 略显红移的模将多于略显蓝移的模. 与表2所列基本符合.

在晶体中,四面体各离子的振动状态毕竟与孤立四面体的情况不同. 所以,这种相对比较的分析还是粗浅的. 此外,对于三角晶系中的多原子单轴极性晶体而言,其 Raman 频谱,特别是 E 类模,不仅受到实验配置状态的影响,而且还受到晶体自身旋光性的影响. 可见,即使是同一晶体,由于实验方案和样品尺寸的不同,实验结果的差异还是存在的.

鉴于 AGP 晶体的微观结构与 α - AlPO_4 的极为相似. 而后的 Raman 谱等的研究已有不少文献报道^[8,9,16-18]. 有关类似实验现象的讨论从略.

六、结 论

在表2中,就 E 类振动的 TO 与 LO 模的劈裂,AGP 晶体明显少于 α - AlPO_4 . 图4所显示的异常声子方向色散,与 α - AlPO_4 的一样^[8], 仍是十分显著的. 可见,在 AGP 晶体中,由于少量镓离子的存在,使得晶体内各向异性力的作用较之长程电力影响更加占据主导地位. 而晶体各向异性的增强正是压电晶体所期望的.

附 录

由文献[4]知,32点群的 Raman 张量为

$$A_1: \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, E(x): \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, E(y): \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

而 A_1 类和 E 类振动模的散射效率可分别写为

$$S_{A_1} = A \left[\sum_{\substack{\rho, \sigma = \\ x, y, z}} e_i^\rho R_{\sigma\rho} e_s^\sigma \right]^2 \quad (\text{A} \cdot 1)$$

和

$$S_{E_{\text{TO}}^o, E_{\text{TO}}^e, E_{\text{LO}}^e} = \left[\sum_{\substack{\rho, \sigma, \tau = \\ x, y, z}} e_i^\rho R_{\sigma\rho}^{\tau} (\alpha \xi_\tau + \beta k_\tau) e_s^\sigma \right]^2, \quad (\text{A} \cdot 2)$$

式中 e_i^ρ 和 e_s^σ 分别为入射光和散射光的偏振方向的单位矢量 e_i 和 e_s 在主轴 σ 和 ρ 上的分量; $R_{\sigma\rho}^{\tau}$ 表示由 σ 和 ρ 共同决定的 Raman 张量元 $R_{\sigma\rho}$, 它应属于 τ 极化方向的 Raman 张量; ξ 和 k 分别为声子的极化方向和波矢方向的单位矢量; o 和 e 分别代表寻常声子和异常声子; βk 为晶体的极化电场 E 引起的极性散射项, β 正比于极化电场强度, 对于横声子 TO, $\beta = 0$; 并且 ξ_{TO} 恒垂直于光轴和波矢方向; A 和 α 均为常数因子.

对于振动矢量正方向的规定, 采取菲涅耳公式中通用的方法, 即为每一光束取一局部右手直角坐标系, 以确定两个横振动的正方向, 当然要顾及到 ξ_{TO} 恒垂直于光轴和波矢方向的特点; 对于纵振动, 其正方向与波矢方向相同. 现例举 sp 几何配置的散射效率计算如下:

各矢量的正方向如图1所示, 并且其坐标投影分别为

$$\begin{aligned} e_i^x &= 1, e_i^y = 0, e_i^z = 0; \\ e_s^x &= 0, e_s^y = \cos(45^\circ + \theta), e_s^z = \sin(45^\circ + \theta); \\ k^x &= 0, k^y = -\sin\theta, k^z = \cos\theta; \\ (\xi_{\text{TO}})^x &= 1, (\xi_{\text{TO}})^y = 0, (\xi_{\text{TO}})^z = 0; \\ (\xi_{\text{TO}})^x &= 0, (\xi_{\text{TO}})^y = -\cos\theta, (\xi_{\text{TO}})^z = -\sin\theta; \\ (\xi_{\text{LO}})^x &= 0, (\xi_{\text{LO}})^y = -\sin\theta, (\xi_{\text{LO}})^z = \cos\theta. \end{aligned}$$

因为 $R_{xy}^A = 0$ 和 $R_{xz}^A = 0$, 所以 $s_{A_1} = 0$.

而 $R_{xy}^{E(x)} = 0, R_{xy}^{E(y)} = -c$, 所以 τ 只取 y 方向; 同理, $R_{xz}^{E(x)} = 0, R_{xz}^{E(y)} = -d$, τ 也只取 y 方向.

由此,

$$\begin{aligned}s_{E^o(TO)}^{(\theta)} &= \beta^2 \sin^2 \theta [c \cos(45^\circ + \theta) + d \sin(45^\circ + \theta)]^2 \equiv 0, \\ s_{E^o(TO)}^{(\theta)} &= (\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta)^2 [c \cos(45^\circ + \theta) + d \sin(45^\circ + \theta)]^2, \\ s_{E^o(LO)}^{(\theta)} &= (\alpha + \beta)^2 \sin^2 \theta [c \cos(45^\circ + \theta) + d \sin(45^\circ + \theta)]^2.\end{aligned}$$

当 $\theta = 0^\circ$ 时, 有

$$s_{E^o(TO)}^{(\theta)} \Big|_{\theta=0^\circ} = \frac{1}{2} a^2 (c+d)^2, s_{E^o(LO)}^{(\theta)} \Big|_{\theta=0^\circ} \text{ 不存在};$$

当 $\theta = 90^\circ$ 时, 有

$$s_{E^o(LO)}^{(\theta)} \Big|_{\theta=90^\circ} = \frac{1}{2} (\alpha + \beta)^2 (d - c)^2, s_{E^o(TO)}^{(\theta)} \Big|_{\theta=90^\circ} \text{ 不存在}; \text{ 当 } 0^\circ < \theta < 90^\circ \text{ 时, 取耦合相加},$$

$$\begin{aligned}s_{E^o}(\theta) &= s_{E^o(TO)}^{(\theta)} + s_{E^o(LO)}^{(\theta)} \\ &= [(\alpha + \beta)^2 \sin^2 \theta + (\alpha \cos \theta + \beta \sin \theta)^2] \\ &\quad \times [c \cos(45^\circ + \theta) + d \sin(45^\circ + \theta)]^2.\end{aligned}$$

- [1] 夏海瑞、秦自楷、袁武、刘士防、韩建儒, 物理学报, **42**(1993), 798.
- [2] Xia Hai-rui(夏海瑞), Zou Zhi-qiang(邹志强), Zhang Pe-lin(张沛霖) and Qin Zi-kai(秦自楷), *ACTA PHYSICA SINICA (Overseas Edition)*, to be published.
- [3] International Tables for Crystallography, Vol. A: Space Group Symmetry, ed. by T. Hahn, D. Reidel (Publishing Company, Dordrecht; Holland/Boston, U. S. A., 1983), pp. 500-501.
- [4] R. Loudon, *Advan. Phys.*, **13**(1964), 440.
- [5] L. Merten, *Z. Naturforschung*, **22a**(1967), 359; G. Borstel and L. Merten, *Z. Naturforschung*, **26**(1971), 653.
- [6] 贾惟义、裴力伟, 物理学报, **33**(1984), 1092.
- [7] 刘思敏、张光寅, 物理学报, **32**(1983), 657.
- [8] 陈晨、秦自楷、朱乃钰、徐斌、韩建儒, 山东大学学报(自然科学版), **23**(1988), 40.
- [9] J. F. Scott, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 1360.
- [10] 顾本源, 物理学报, **34**(1985), 269.
- [11] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980), pp. 261-263.
- [12] 李世纯、安西书, 山东大学学报(自然科学版), **23**(1988), 120.
- [13] C. Y. She *et al.*, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 1580.
- [14] B. K. Choi *et al.*, *J. Raman Spectr.*, **20**(1989), 11.
- [15] A. Muller *et al.*, *J. Molec. Spectr.*, **24**(1967), 1801.
- [16] A. N. Lazarev *et al.*, *Opt. Spectr.*, **46**(1979), 348.
- [17] A. Jayaraman *et al.*, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8316.
- [18] J. Camassel *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 8419.

STUDY OF RAMAN SPECTRA FOR CRYSTALS
WITH SPACE GROUP $P3_121(D_3^+)(1)$

RAMAN SPECTRA OF TWO-COMPONENT PIEZOELECTRIC
SINGLE CRYSTAL $Al_{1-x}Ga_xPO_4$

XIA HAI-RUI QIN ZI-KAI LI LI-XIA ZOU ZHI-QIANG

Department of Physics, Shandong University, Jinan, 250100

(Received 12 February 1993; revised manuscript received 24 March 1993)

ABSTRACT

The Raman spectra of two-component piezoelectric single crystal aluminium gallium phosphate $Al_{1-x}Ga_xPO_4$ ($x=0.12$) (AGP) have been obtained. and it has been shown that the red shifted spectrum lines exceed blue shifted ones in number and the TO/LO splittings for E modes decreases obviously in comparison with that of $\alpha-AlPO_4$. These features are interpreted in terms of lattice dynamics.

PACC: 8110D; 6110M; 6150E; 3380W