

BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体极性声子和 电磁激元的喇曼散射研究*

曾令社 王荣平 蒋毅坚

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

朱 镛 刘玉龙

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1995年2月22日收到)

从声子-电磁激元频率色散关系的普遍公式出发, 推导出了单轴晶体的 Merten 方程和电磁激元的频率色散关系. 测量了 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体的简正模和斜声子的喇曼散射谱, 并根据 Merten 方程, 拟合出了斜声子的方向色散曲线; 记录了 A₁ 类电磁激元在不同波矢值下的喇曼谱, 观察到其频率色散现象. 根据以上结果, 对 A₁ (TO) 模喇曼谱中两个宽的非对称峰的归属和 BaTiO₃ 晶体的结构相变机制进行了讨论; 计算出了这两种晶体的受夹介电常数; 分析了掺 Ce 对 BaTiO₃ 晶体结构的影响.

PACC: 7830; 6320; 7136

1 引 言

BaTiO₃ 作为典型的铁电体和光折变材料一直备受关注. 应用喇曼光谱研究 BaTiO₃ 晶体的晶格振动与结构相变, 已有许多报道^[1-8]. 一个争议已久的问题是: A₁ (TO) 模的喇曼谱中两个宽的非对称峰是一阶喇曼散射还是二阶喇曼散射? 对这一问题的回答, 直接关系到对于 BaTiO₃ 铁电-顺电相变机制的解释.

近年来, 人们通过掺杂等手段, 不断提高功能材料的性能. 由中国科学院物理研究所首创的 Ce:BaTiO₃ 晶体就是一个很好的例证. Ce 的掺入, 使得该晶体的自抽运相位共轭光波不仅是由背向受激光折变散射产生的, 而且具有很高的反射率和更快的建立时间. 该晶体还具有更优良的光学品质, 更接近实用化、器件化, 是目前在可见光波段范围内, 光折变性能最好的晶体之一^[9-12]. 深入研究掺 Ce 对 BaTiO₃ 结构和性质的影响, 对于开发其功能, 拓宽应用领域, 探索光折变效应的微观机理具有重要的意义.

本文首先从声子-电磁激元频率色散关系普遍公式出发, 推导出了单轴晶体的 Merten 方程^[13]和电磁激元的频率色散关系. 然后测量了 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体简正模和斜声子的喇曼谱, 并根据 Merten 方程, 拟合出了斜声子的方向色散曲线; 记录了 A₁ 类电磁

* 国家自然科学基金、北京市自然科学基金和北京市科技新星计划资助的课题.

激元在不同波矢下的喇曼谱,观察到其频率色散现象.根据以上结果,对 A_1 (TO) 模喇曼谱中两个宽的非对称峰的归属和 BaTiO_3 晶体结构相变机制进行了讨论;计算出这两种晶体的受夹介电常数;分析了掺 Ce 对 BaTiO_3 晶体结构的影响.

2 理 论

BaTiO_3 晶体具有钙钛矿结构,室温下处于铁电相,点群为 4mm . 晶格振动模的对称性分类为 $4A_1(z) + B_1 + 5E(x, y)$, 其中, $A_1 + E$ 为声学模,其余 $3A_1(z) + B_1 + 4E(x, y)$ 为光学模,都是喇曼活性的.

对于压电晶体,极化模的频率依赖于波矢大小和方向.从 Born 与黄昆的理论^[14]出发,应用晶体光学的观点,可以推导出声子-电磁激元普遍的频率色散关系^[15].对于单轴晶体, $\epsilon^{xx} = \epsilon^{yy}, \epsilon^{xy} = \epsilon^{yx} = \epsilon^{xz} = \epsilon^{zx} = 0$, 则该关系式可以简化为:

$$(\epsilon_{\perp} - n^2)[\epsilon_{\perp}(\epsilon_{\parallel} - n^2)\sin^2\theta + \epsilon_{\parallel}(\epsilon_{\perp} - n^2)\cos^2\theta] = 0, \quad (1)$$

其中, $\epsilon_{\perp}, \epsilon_{\parallel}, \cos\theta$ 和 $\sin\theta$ 分别表示平行和垂直晶体主轴方向的介电常数和波矢 q 的方向余弦, θ 为 q 与晶体 Z 轴夹角; $n = qc/\omega$, ω 为声子-电磁激元的频率.根据 Kurosawa 关系^[16]可得:

$$\epsilon_{\parallel} = n_e^2 \prod_{i=1}^m \frac{\omega_{Li}^2 - \omega^2}{\omega_{Ti}^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon_{\perp} = n_o^2 \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2}, \quad (3)$$

其中 n_e, n_o 分别表示平行和垂直于晶体光轴的折射率, m, n 为极化方向平行和垂直于晶体主轴的极性光学模的个数.

当 $qc \gg \omega$ 时,亦即对应直角散射和背散射的情况, (1) 式存在两组解.其一为

$$\omega = \omega_{Tj}, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

对应与波矢方向无关的寻常横光学声子.其二需从方程

$$\epsilon_{\parallel}(\omega)\sin^2\theta + \epsilon_{\perp}(\omega)\cos^2\theta = 0 \quad (5)$$

解出.当 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时,对应于斜声子,斜声子的频率与波矢方向有关.将(2), (3)式代入上式,则有

$$n_o^2 \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2} \cdot \sin^2\theta + n_e^2 \prod_{i=1}^m \frac{\omega_{Li}^2 - \omega^2}{\omega_{Ti}^2 - \omega^2} \cdot \cos^2\theta = 0, \quad (6)$$

此即著名的 Merten 方程^[13].

当 q 值很小处于电磁激元波矢区时,实验上对应前向散射, (1) 式的解可分为两部分^[17]:

(I) 寻常电磁激元解,由

$$\omega^2 \epsilon_{\perp} - c^2 q^2 = 0 \quad (7)$$

决定,即

$$c^2 q^2 / \omega^2 = n_o^2 \prod_{i=1}^m \frac{\omega_{Li}^2 - \omega^2}{\omega_{Ti}^2 - \omega^2}. \quad (8)$$

由此说明, 单轴系晶体寻常电磁激元的频率只与 E (TO), E (LO) 模频率及波矢大小有关而与波矢方向无关.

(II) 异常电磁激元解, 由

$$\epsilon_{\perp} (\omega^2 \epsilon_{\parallel} - c^2 q^2) \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} (\omega^2 \epsilon_{\perp} - c^2 q^2) \cos^2 \theta = 0 \quad (9)$$

决定. 当 $\theta = 0^\circ$ 时, 波矢沿晶体主轴方向, $\epsilon_{\parallel} = 0$ 的解为 $\omega = \omega_{Li} (i = 1, 2, \dots, m)$, 对应 A_1 (LO) 模; $\omega^2 \epsilon_{\perp} - c^2 q^2 = 0$ 的解转化为寻常电磁激元的频率, 对应于 E (TO). 当 $\theta = 90^\circ$ 时, 声子波矢垂直于晶体主轴方向, $\epsilon_{\perp} = 0$ 的解为 $\omega = \omega_{Lj} (j = 1, 2, \dots, n)$, 对应 E (LO); $\omega^2 \epsilon_{\parallel} - c^2 q^2 = 0$ 的解对应于 A_1 (TO) 模. 当 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时, 异常电磁激元的频率不仅与波矢大小有关, 还依赖于波矢方向.

根据以上原理, 可以采用前向喇曼散射测量纵光学声子的频率, 也可通过寻常和异常电磁激元频率随波矢值的变化关系, 拟合出晶体在远红外频率下的介电常数 $\epsilon_{\perp}(\omega)$ 和 $\epsilon_{\parallel}(\omega)$.

3 实 验

实验所用 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 单晶由中国科学院物理研究所用顶籽晶生长法生长的^[9], 经切割、定向、抛光后加工成 $X \times Y \times Z$ 分别为 $5.18 \times 5.19 \times 5.27 \text{ mm}^3$ 和 $4.73 \times 5.79 \times 6.80 \text{ mm}^3$ 长方体, 定向误差小于 $10'$. Ce:BaTiO₃ 晶体中 Ce 的浓度为 46 ppm, 呈琥珀红色.

喇曼散射实验在 JY-U1000 喇曼光谱仪上进行; 以 A237 型氩离子激光器 514.5 nm 线作为光源, 功率为 300 mW; 扫描范围为 $5\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$, 扫描步长为 1 cm^{-1} , 积分时间为 1—5 s; 实验温度为室温.

为了测量 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体的简正振动模, 特采用直角散射、背向散射和前向散射^[17]三种方式综合进行实验, 所用的几何配置如表 1 所示.

表 1 喇曼散射实验几何配置

直角散射	前向散射	背向散射	模的类型
$X(ZZ)Y$		$X(ZZ)\bar{X}$	$A_1(\text{TO})$
	$X(ZZ)X + \Delta Z$		$A_1(\text{LO})$
$Z(XZ)Y$		$Y(ZX)\bar{Y}$	$E(\text{TO})$
	$Y(ZX)Y + \Delta X$		$E(\text{LO})$
$X(ZX)Y$			$E(\text{TO}) + E(\text{LO})$

在进行斜声子的喇曼散射实验时, 使晶体的 Y 轴竖直向上, 晶体在水平样品台上绕 Y 轴旋转, 入射光和散射光的偏振方向均平行于 Y 轴. 由于 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体的折射率很大 ($n_o = 2.520$, $n_e = 2.448$), 故需同时采用直角散射和背散射才能覆盖 0--

90°的所有波矢方向.

4 结 果

4.1 晶格振动的简正模

图 1, 图 2 和表 2 为 BaTiO_3 和 Ce:BaTiO_3 晶体 $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E(\text{TO})$ 和 $E(\text{LO})$ 模喇曼散射的实验结果. 在 $X(\text{ZZ})Y$ 几何配置下, 得到了 173 cm^{-1} 处尖锐的弱峰和 275 和 514 cm^{-1} 处宽且强的非对称峰, 姑且将其指认为 $A_1(\text{TO})$ 模, 下面将根据斜声子和电磁激元的色散关系来判断这种指认是否正确. 在 $X(\text{ZZ})X + \Delta Z$ 几何配置下可以得到 $A_1(\text{LO})$ 模, 谱图中 275 和 513 cm^{-1} 处两个宽峰是由于晶体内表面反射入射光导致混入了背散射中的 $A_1(\text{TO})$ 谱; 在 $E(\text{LO})$ 谱中也有类似的现象. 在 $E(\text{TO})$ 模的喇曼谱中, 只有位于 $181, 305$ 和 486 cm^{-1} 处的三个振动模被观察到, 比群论的预言少一个, 这是因为最低频率的软 $E(\text{TO})$ 声子的喇曼散射谱呈现过阻尼特征且被瑞利线部分地遮掩而难以从实验上直接观察到. 为此我们测量了 $E(\text{TO})$ 从 $5\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ 的喇曼谱, 利用过阻尼振

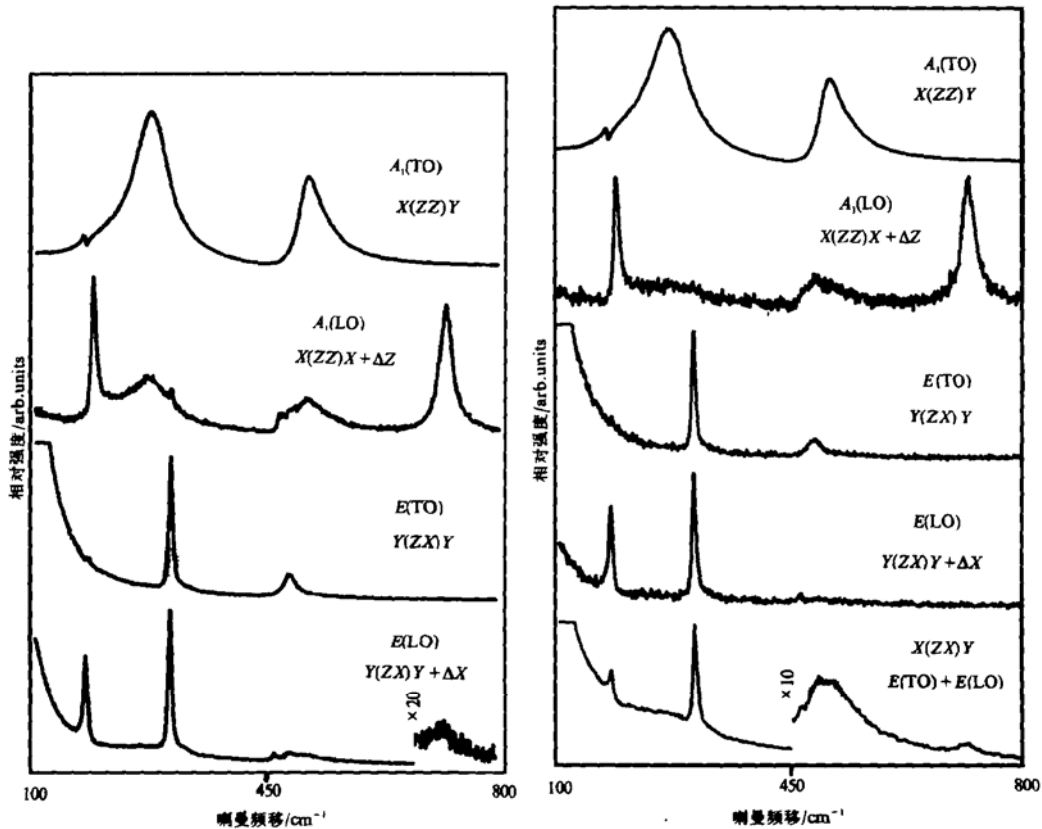


图 1 BaTiO_3 晶体简正模的喇曼谱

图 2 Ce:BaTiO_3 晶体简正模的喇曼谱

子强度公式

$$I(\omega) = I_0[n(\omega) + 1] \cdot \frac{\omega_{\text{TO}}^2 \omega \omega - \Gamma}{(\omega_-^2 - \omega^2)^2 + 4\omega_-^2 \omega^2 \Gamma^2} \quad (10)$$

进行拟合^[6,7], 得到 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 软 E (TO) 声子频率 ω_{TO} 分别为 34 cm⁻¹ 和 37 cm⁻¹, 与 Chaves 等的结果相符^[3,5]. 上式中 $I(\omega)$ 表示喇曼散射强度, Γ 表示无量纲的阻尼系数, ω_- 为声子-电磁激元的频率, $n(\omega)$ 为玻色-爱因斯坦热因子.

表 2 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体喇曼散射频率(cm⁻¹)

BaTiO ₃				Ce:BaTiO ₃			
A ₁ (TO)	A ₁ (LO)	E (TO)	E (LO)	A ₁ (TO)	A ₁ (LO)	E (TO)	E (LO)
173	188	34	178	173	188	37	178
275	470	181	304	271	471	181	304
514	723	305	464	513	721	305	463
		486	716			486	716

4.2 斜声子的喇曼谱

BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体斜声子的喇曼谱如图 3, 4 所示. 按照 Merten 方程, 可用表 2 中测量到的简正模频率计算出任意方向下斜声子的频率, 将计算结果绘成理论曲线, 与实验值进行比较, 如图 5 和图 6 所示. 其中实线表示理论色散曲线, 圆点表示实验数据.

由图 5, 图 6 可以看出, BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体斜声子的方向色散曲线与实验值符合得相当好. 两图中, 第三条曲线与实验点有一些偏离, 这是因为 Merten 方程中没有考虑模与模之间的耦合, 而频率位于 188 和 275 cm⁻¹ 之间的斜声子与邻近的斜声子间有较强的相互作用^[3]. 第一条斜声子在低角度区没有被观察到, 这是由于软 E (TO) 模与声学模的强烈耦合造成的.

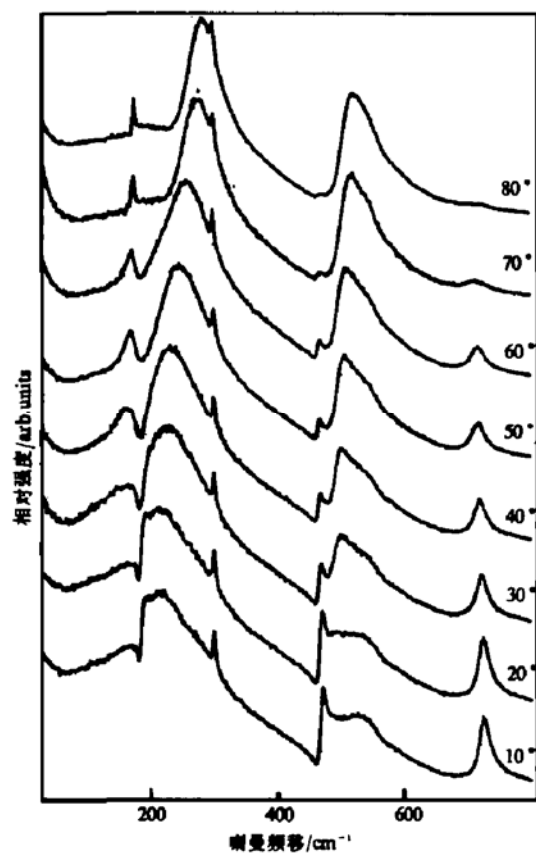
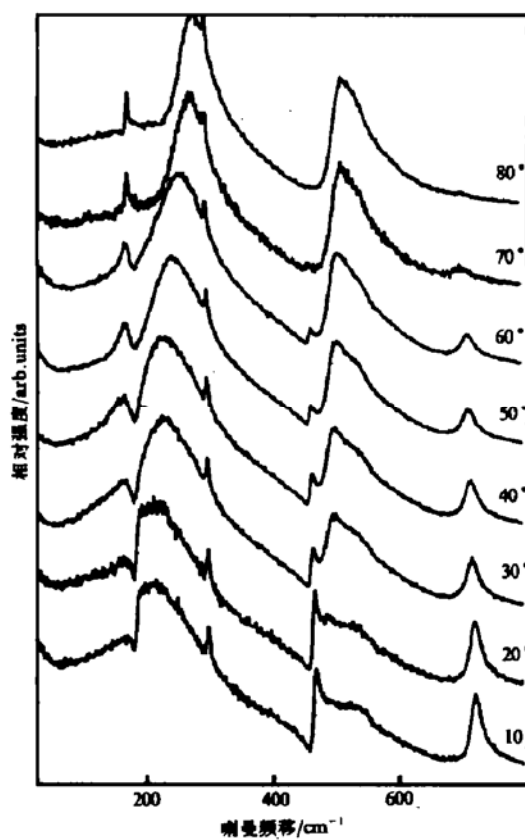
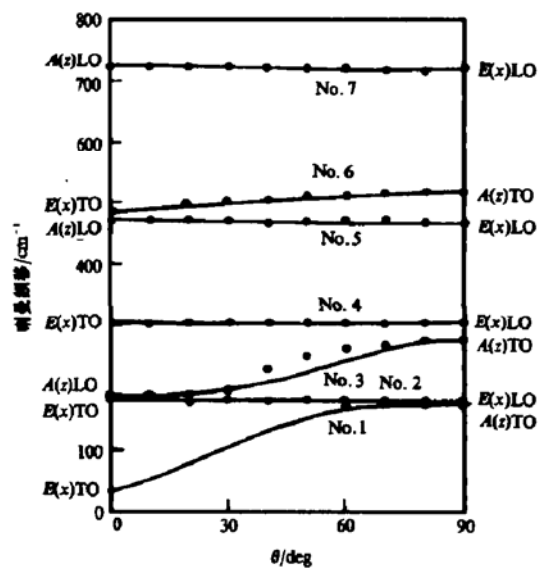
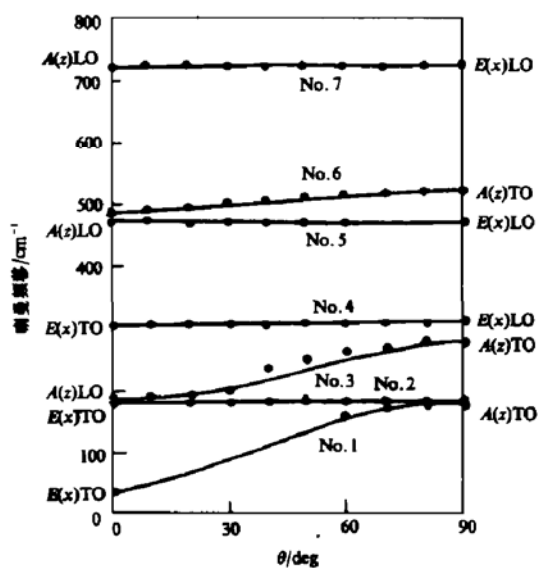
由图 5, 6 还可以看出, Ce:BaTiO₃ 表现出与 BaTiO₃ 斜声子方向色散极为相似的特征.

4.3 A₁ 类电磁激元的喇曼谱

对于 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体, 我们在 $X(ZZ)X + \Delta Y$ 配置下分别测量了几个不同波矢 q 值的 A₁ 类电磁激元的喇曼谱, 结果列于表 3 中(表中 q 值未包含 2π 因子). 表中数据初步反映了电磁激元频率随波矢大小的变化关系, 与理论预言基本相符.

表 3 A₁ 类电磁激元频率与 q 值的关系(cm⁻¹)

q	BaTiO ₃			Ce:BaTiO ₃		
623	135	195	498			
1080	162	217	503	156	217	504
1262	167	245	506			
1495	169	246	509	165	245	507
3089	172	257	510	170	258	510
4152				172	270	512

图3 BaTiO₃ 晶体斜声子的喇曼谱图4 Ce:BaTiO₃ 晶体斜声子的喇曼谱图5 BaTiO₃ 晶体斜声子的方向色散曲线图6 Ce:BaTiO₃ 晶体斜声子的方向色散曲线

5 讨 论

通常,一阶喇曼散射与波矢大小或方向有明显的依赖关系,而二阶双声子过程却不随波矢改变而明显变化^[4,13].本文的实验结果表明:BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体中斜声子频率随波矢方向的变化规律完全符合 Merten 方程的要求, A₁ 类电磁激元也随波矢大小的改变而发生色散.由此说明:实验中测量到的喇曼谱具有典型的单声子过程的特征, A₁ (TO)模喇曼谱中位于 275 和 514 cm⁻¹处两个宽且强的非对称峰对应的是单声子而非双声子,将其指认为 A₁ (TO)模是合理的.

在 BaTiO₃ 的立方相(顺电相),所有晶格振动模都是非喇曼活性的;然而许多实验证据表明^[1,3,18],在立方相喇曼谱中,位于 275 和 514 cm⁻¹附近的两个宽峰依然存在.早期的解释是:室温下 A₁ (TO)模喇曼谱中两个宽的非对称峰对应的是双声子过程而非 A₁ (TO),因而它们在立方相满足群论选择定则的要求.我们认为:在 BaTiO₃ 晶体的立方相, Ti 原子并非位于原胞中心不动,而是沿着体对角线的方向位移了一段距离,等几率地在八个体对角线上作无序运动^[19].从长时间看, BaTiO₃ 仍保持 O_h 点群对称性,但某一瞬间,对称性下降,非喇曼活性模变成为喇曼活性模.由此可以认为,在 BaTiO₃ 的结构相变机制中,存在着有序-无序的特征,这与 X 射线^[19]和中子衍射^[20]的结果相符.

利用 LST 关系和表 2 的数据还可以算出这两种晶体的受夹介电常数.与用电桥法直接测量到的高低频下的结果^[21,22]相比较(见表 4)可看出:在低频下 Ce:BaTiO₃ 介电常数比 BaTiO₃ 的要大;而在高频和超高频下, Ce:BaTiO₃ 的介电常数比 BaTiO₃ 的要小.介电常数存在色散,反映在晶格中存在晶体振动非谐性导致的弛豫型响应^[7,23],从另一侧面证实了有序-无序型的相变特征.

表 4 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体的高低频介电常数

晶 体	BaTiO ₃		Ce:BaTiO ₃	
	ϵ_c	ϵ_a	ϵ_c	ϵ_a
LST	41	2466	42	2074
高频测量值	55	2440	53	2020
低频测量值	117	4360	128	4534

实验结果还表明:Ce:BaTiO₃ 和 BaTiO₃ 的喇曼谱无论从喇曼散射峰的个数、频率、线型还是色散规律都几乎一致.唯一较显著的差异是, Ce:BaTiO₃ 晶体的 A₁ (TO)模三个频率为 173, 275 和 513 cm⁻¹的喇曼峰的线宽分别比 BaTiO₃ 的大 5%, 19% 和 6%, 而 E (TO)模的线宽则几乎没有变化.由于 A₁ 模的极化方向沿 Z 轴,与晶胞中心线上的 Ti⁴⁺ 和顶心上的两个 O²⁻ 原子的运动有密切的关系,因此可以初步判断:Ce:BaTiO₃ 晶体中 Ce⁴⁺ 替代了 Ti⁴⁺.由于 Ce⁴⁺ 的离子半径为 0.087 nm,比 Ti⁴⁺ 的离子半径要大, Ce 离子的进入会使本来就比较拥挤的 BaTiO₃ 晶格发生较大畸变,在一定程度上破坏了晶格振动的周期性,从而导致 A₁ 类振动模线宽增加.至于为什么位于 275 cm⁻¹处的喇曼峰的线宽有较大幅度的变化(19%),还有待进一步的研究.总之,喇曼散射的结果表明:在 Ce:BaTiO₃ 晶体中, Ce⁴⁺ 替代了 Ti⁴⁺,晶体的整体结构没有大的改变.

- [1] J. L. Parsons and L. Rimai, *Solid State Commun.*, **5**(1967), 423.
- [2] M. Didomenico, S. H. Wemple, S. P. S. Porto and R. P. Bauman, *Phys. Rev.*, **174**(1968), 522.
- [3] A. S. Chaves, R. S. Katiyar and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 3522.
- [4] J. L. Verble, E. Gallego-Lluesma and S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy*, **7**(1978), 7.
- [5] Min-su Jang, Masaaki Takashige, Seiji Kojima and Terutaro Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**(1983), 1025.
- [6] Terutaro Nakamura, *Ferroelectrics*, **137**(1992), 65.
- [7] D. Heiman and S. Ushioda, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 2122.
- [8] A. Pinczuk, E. Burnstein and S. Ushioda, *Solid State Commun.*, **7**(1969), 139.
- [9] Yong Zhu, Changxi Yang, Mengjun Hui, Xiaojuan Nui, Jinfeng Zhang, Tang Zhou, Xing Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2341.
- [10] Changxi Yang, Yong Zhu, Mengjun Hui, Xiaojuan Nai, Hongbin Liu and Xing Wu, *Opt. Commun.*, **108**(1994), 318.
- [11] Yingwu Lian, S. X. Dou, Hong Gao, Yong Zhu, Xing Wu and Peixian Ye, *Opt. Lett.*, **19**(1994), 610.
- [12] Yong Zhu, Hongjun Zhang, Cheng Dong, Xing Wu and Guozhen Yang, Proceedings of 94' NLO', Materials, Fundamentals and Applications, Hawaii(1994).
- [13] L. Merten, *Phys. Stat. Sol.*, **25**(1968), 125.
- [14] M. Born and K. Huang, *Dynamic Theory of Crystal Lattices*, Oxford(1956).
- [15] Y. J. Jiang, L. J. Liao, G. Chen, P. X. Zhang, *Phys. Stat. Sol.*, **B156**(1989), 145.
- [16] T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**(1961), 1298.
- [17] 张光寅、蓝国祥, 晶格振动光谱学, (北京: 高等教育出版社, 1991), 第 119 页.
- [18] Y. Tominaga and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, **39**(1975), 746.
- [19] K. Itoh, L. Z. Zeng, E. Nakamura and N. M. Shima, *Ferroelectrics*, **63**(1985), 29.
- [20] 蒋毅坚、李建中、曾令社, 物理学报, **37**(1988), 680.
- [21] 朱 镛等, 科学通报, 待发表.
- [22] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlessler, P. Gunter, M. H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu, X. Wu, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 5941.
- [23] A. Scalabrin, A. Chaves, D. S. Shim and S. P. S. Porto, *Phys. Stat. Sol.*, **B79**(1977), 731.

STUDY ON RAMAN SPECTRA OF POLAR-PHONONS AND POLARITONS IN BaTiO₃ AND Ce:BaTiO₃ SINGLE CRYSTALS

ZENG LING-ZHI WANG RONG-PING JIANG YI-JIAN

(*Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022*)

ZHU YONG LIU YU-LONG

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 22 February 1995)

ABSTRACT

In this paper, the Merten's equation and dispersion relation of polaritons in the uniaxial crystal had been deduced from the generalized dispersion relation of the phonon-polariton. Raman spectra of every LO, TO mode and oblique phonons in BaTiO₃ and Ce:BaTiO₃ single crystals have been recorded, the directional dispersion curves are fitted on the basis of Merten's equation. Raman spectra of A₁ polaritons with different wave-vector q have been measured and the high and low frequency dielectric constants in both BaTiO₃ and Ce:BaTiO₃ are calculated. Two broad asymmetry bands in A₁ (TO) Raman spectra and the mechanics of structure phase transition in BaTiO₃ are also discussed. The influence of Ce on the structure of BaTiO₃ single crystal are analysed.

PACC: 7830; 6320; 7136