

BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 单晶的高温 喇曼散射研究*

蒋毅坚 曾令社 王荣平

(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 4 月 18 日收到; 1995 年 8 月 23 日收到修改稿)

从室温至 180 °C 测量了 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 单晶的偏振喇曼谱, 在 X(ZZ)Y 几何配置下发现了三条频率分别为 986, 1204 和 1480 cm⁻¹ 的新谱线. 根据喇曼散射截面的温度依赖关系, 确认这些新谱线对应二阶喇曼散射, 而 A₁(TO) 谱中位于 275 和 514 cm⁻¹ 处的非对称宽峰则属于一阶喇曼散射. 在此基础上, 对立方相 BaTiO₃ 的喇曼谱和结构相变机制进行了讨论. 通过比较 BaTiO₃ 与 Ce:BaTiO₃ 喇曼谱随温度的变化, 发现掺 Ce 降低了 BaTiO₃ 晶体的 Curie 温度, 与介电系数的测量结果相符.

PACC: 7830; 6470; 6320; 4270

1 引 言

BaTiO₃ 作为一种典型的铁电材料, 已经为喇曼散射^[1-7]、布里渊散射^[8]、红外谱^[9]、电子顺磁共振^[10]、X 射线和中子衍射^[11-13] 以及电子显微镜^[14] 等实验手段广泛研究. 一个争议已久的问题是: BaTiO₃ 的铁电相变机制究竟是位移型还是有序-无序型的? 解决这一问题的关键在于对 A₁(TO) 模喇曼谱的解释. 许多研究结果表明^[1-4], BaTiO₃ 的 A₁(TO) 模喇曼谱中频率为 275 和 514 cm⁻¹ 的两个非对称宽峰在一阶喇曼散射禁戒的立方相依然存在. 这一现象可以由两个宽峰为二阶喇曼谱来解释^[1,2]. 然而, 电磁激元与斜声子的色散关系表明, A₁ 类声子谱具有典型的一阶特征^[5-7].

本文从室温至 180 °C 在 100 ~ 1600 cm⁻¹ 的频率范围内测量了 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 单晶的偏振喇曼谱, 在 X(ZZ)Y 几何配置下发现了三条新谱线. 根据喇曼散射强度的温度依赖关系, 确认这些新谱线对应二阶喇曼散射, 而 A₁(TO) 谱中位于 275 和 514 cm⁻¹ 的非对称宽峰则属于一阶喇曼谱. 在此基础上, 对立方相 BaTiO₃ 的喇曼谱和结构相变机制进行了讨论.

本文的另一项内容是研究掺 Ce 对 BaTiO₃ 晶体 Curie 温度的影响. Ce:BaTiO₃ 是由中

* 国家自然科学基金和北京市科技新星计划资助的课题.

中国科学院物理研究所首创的新型光折变材料^[15]. Ce 的掺入, 使得该晶体的自泵浦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, 和快的建立时间, 更接近器件化和实用化^[16-18]. 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意义.

2 晶格振动分析

BaTiO₃ 晶体具有钙钛矿型结构. 在立方-四方相相变温度(约 130 ℃)以上, 具有 O_h 点群对称性, 15 个自由度按 $4F_{1u} + F_{2u}$ 不可约表示进行分类. 其中一支 F_{1u} 模对应声学支, 其余 $3F_{1u} + F_{2u}$ 属于光学支^[2]. 由于 F_{1u} 和 F_{2u} 模均是非喇曼活性的, 因而在 Curie 温度以上 BaTiO₃ 晶体中将不会出现一阶喇曼效应. 室温下, BaTiO₃ 晶体具有 C_{4u} 点群对称性, 晶格振动模按 $3A_1 + B_1 + 4E$ 不可约表示分类^[1-6]. 其中 A_1 与 E 模既是喇曼活性又是红外活性的, 而 B_1 模仅为喇曼活性的.

3 实 验

实验所用 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 单晶由顶籽晶法生长^[15], 经定向、抛光、极化后加工成 $X \times Y \times Z$ 分别为 $5.18 \text{ mm} \times 5.19 \text{ mm} \times 5.27 \text{ mm}$ 和 $4.73 \text{ mm} \times 5.79 \text{ mm} \times 6.80 \text{ mm}$ 的长方体(Z 沿晶轴方向). Ce:BaTiO₃ 晶体中 Ce 的浓度约为 50 ppm, 呈琥珀红色.

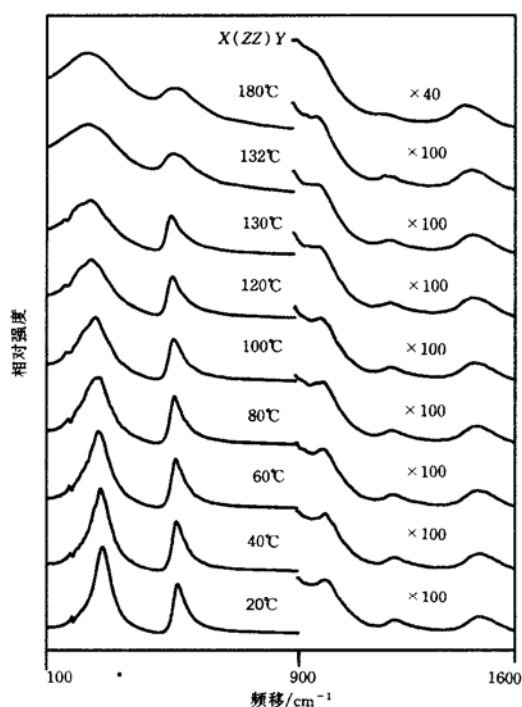
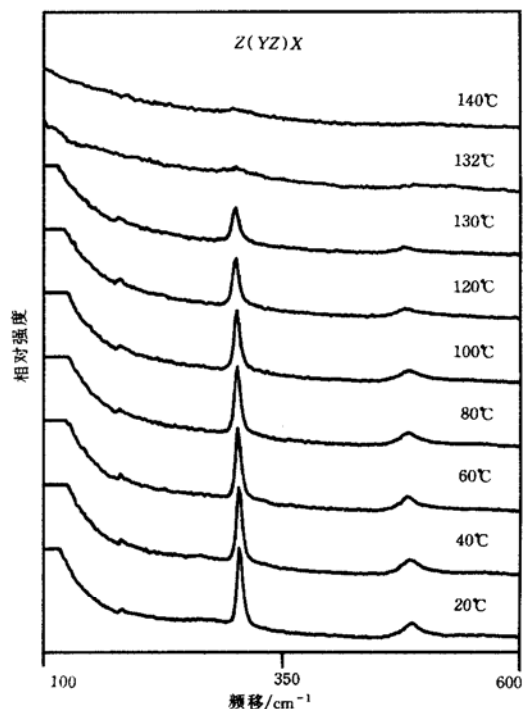
喇曼散射实验在 JY-U1000 激光喇曼谱仪上进行, 以 A237 型氩离子激光器 514.5 nm 线作为光源, 功率为 2000 mW, 扫描范围为 $100-1600 \text{ cm}^{-1}$, 扫描步长为 2 cm^{-1} , 有效光谱狭缝宽度约为 2 cm^{-1} . 实验中由室温至 180 ℃ 连续、缓慢地升温.

采用 $X(ZZ)Y$, $Z(YZ)X$ 和 $X(ZZ)X + \Delta Z$ 几何配置进行测量, 可以分别得到 A_1 (TO)、 E (TO) 和 A_1 (LO) 模的喇曼谱.

4 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为 BaTiO₃ 在 $X(ZZ)Y$ 和 $Z(YZ)X$ 几何配置下从室温至高温区的喇曼谱. 为便于比较不同温度下的喇曼散射强度, 各谱图均以室温下的结果为标准按统一比例画出. 图 1 和图 2 中, 频率为 173, 275 和 514 cm^{-1} 的三个峰清晰可见, 在文献[3-7]中, 它们被指认为 BaTiO₃ 的 A_1 (TO) 模. 在 $X(ZZ)Y$ 几何配置下, 还观察到三个频率为 986, 1204 和 1480 cm^{-1} 的弱的宽峰, 它们在 $Z(YZ)X$ 几何配置下虽也存在, 但强度很弱(图 3). 这些新谱线在 Ce:BaTiO₃ 晶体的喇曼谱中也被观察到, 只是散射光强度较弱, 信噪比较低.

从图 1 和图 2 可以看出: (1) E (TO) 模的喇曼谱在 130 至 132 ℃ 之间急剧化、突然消失, 说明 BaTiO₃ 晶体在此区间发生了由四方-立方相的结构相变, Curie 温度约为 131 ℃; (2) $X(ZZ)Y$ 几何配置下, 位于 275 和 514 cm^{-1} 处的强峰与位于 986, 1204 和 1480 cm^{-1}

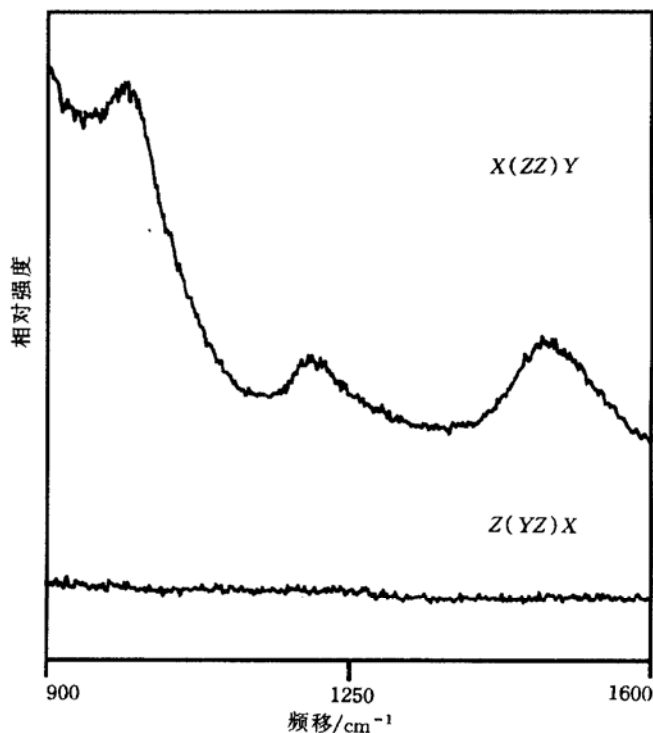
图1 BaTiO₃ 的 X(ZZ)Y 喇曼谱的温度依赖关系图2 BaTiO₃ 的 Z(YZ)X 喇曼谱的温度依赖关系

处的弱峰在相变温度 T_C 以上依然存在, 并且其喇曼散射强度随温度升高而增大; (3) 各喇曼峰的线宽随温度升高而增大, 频率随温度升高而减小或保持不变, 这与晶格振动的非谐性有关^[19]. X(ZZ)Y 喇曼谱中强峰与弱峰究竟是一阶还是二阶喇曼谱, 可以由各谱线喇曼散射截面的温度依赖关系来确定.

对于晶格振动的基频模, 存在如下关系:

$$\sigma_i(\omega) = A_i [n(\omega) + 1], \quad (1)$$

其中 $\sigma_i(\omega)$ 表示第 i 支晶格振动模的喇曼散射截面; A_i

图3 室温下 BaTiO₃ 在 900—1600 cm⁻¹ 波段的偏振喇曼谱

为与温度无关的常数; $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega \cdot (k_B T)^{-1}) + 1]^{-1}$, 为玻色-爱因斯坦占有数因子. 对于晶格振动的组合模和泛音模,

$$\sigma_i(\omega') = A_i[n(\omega_1) + 1][n(\omega_2) + 1], \quad (2)$$

其中 $\omega' = \omega_1 + \omega_2$ 为二阶喇曼散射的频率; ω_1 和 ω_2 分别表示双声子过程中两个声子的频率^[20]. 由于 BaTiO₃ 晶体的吸收系数随温度变化, 很难准确地直接测量喇曼散射截面的温度依赖关系^[3]. 但我们可以方便地得到同一谱图中两条谱线的相对喇曼散射截面 σ_1/σ_2 的温度依赖关系. 本文中, 我们选择图 1 中频率为 514 和 1480 cm⁻¹ 的两条谱线作为强峰与弱峰的代表进行比较.

图 4 所示为上述两条谱线相对温度因子 $\sigma_1 A_2 / \sigma_2 A_1$ 的温度依赖关系. K_I, K_{II}, K_{III} 和 K_{IV} 分别为四种可能情况的相对温度因子的理论值, 具体定义列于表 1 中; ▲表示从图 1 得到的 $\sigma_1 A_2 / \sigma_2 A_1$ 的实验结果, A_2/A_1 值由 20℃ 时的喇曼谱确定. 实验结果 $\sigma_1 A_2 \cdot (\sigma_2 A_1)^{-1}$ 的误差主要来自激光功率的不稳定、光吸收随温度的变化和峰面积的读出误差三个方面. 由于实验测量的是同一谱图中两条谱线的面积比, 吸收系数被消去, 激光功率只要在同一谱图中一致即可, 因而激光功率不稳定造成的误差 < 0.5%. 由于 1480 和 514 cm⁻¹ 两条谱线与其它谱线间隔较远, 谱线间重叠较小, 谱线的面积容易被读准确, 误差小于 1%. 因此, 实验结果的总误差 < 2%.

表 1 四种可能情况的相对温度因子

514 cm ⁻¹ 峰	1480 cm ⁻¹ 峰	相对温度因子
一阶喇曼谱	二阶喇曼谱	$K_I = [n(740) + 1]^2 / [n(514) + 1]$
一阶喇曼谱	一阶喇曼谱	$K_{II} = [n(1480) + 1] / [n(514) + 1]$
二阶喇曼谱	二阶喇曼谱	$K_{III} = [n(740) + 1]^2 / [n(257) + 1]^2$
二阶喇曼谱	一阶喇曼谱	$K_{IV} = [n(1480) + 1] / [n(257) + 1]^2$

由图 4 可以看出: K_{II}, K_{III} 和 K_{IV} 都随温度升高而减小, 只有 K_I 在误差范围内与实验结果相符, 随温度升高而逐渐增大. 这一事实表明: 表 1 中的第一种假设是正确的. 在 $X(ZZ)Y$ 几何配置下测量到的位于 1480 cm⁻¹ 处的弱峰为 BaTiO₃ 的二阶喇曼谱, 而位于 514 和 275 cm⁻¹ 处的强峰则被证实为一阶喇曼谱, 对应 $A_1(\text{TO})$ 模.

位于 986 和 1204 cm⁻¹ 处的弱峰由于彼此间或与一阶谱间重叠较大, 强度不易被准确测量. 它们都表现出以下特征: 1) 喇曼散射强度比一阶喇曼谱的要小得多; 2) 线宽随温度升高而增大的幅度比一阶喇曼谱的

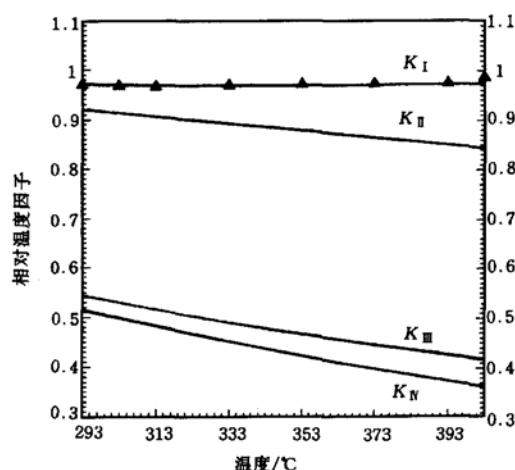


图 4 实验与理论相对温度因子的温度依赖关系

大; 3) 强度随温度升高而增大的幅度比一阶喇曼谱的大. 这些特征与位于 1480 cm⁻¹ 处的弱峰相同, 都是二阶喇曼谱的特征. 因此, 可初步判定这两条谱线也是 BaTiO₃ 的二阶喇曼

谱.

应当指出,表 1 中 K_I , K_{III} 和 K_{IV} 的计算公式是近似的. 因为涉及到二阶喇曼散射时, 我们近似认为 $1480 = 740 + 740$, $514 = 257 + 257$. 严格地讲, (2) 式中 ω_1, ω_2 的确定依赖于布里渊区各点的声子频率和二阶喇曼散射的群论选择定则^[20]. 由于尚未见到这方面的资料, 本文只得近似取 $\omega_1 = \omega_2 = 740$ 和 257 cm^{-1} . 此外, 我们还采用其它组合频率进行了计算, 发现计算结果虽与 K_I, K_{III}, K_{IV} 在数值上略有差别, 但它们随温度的变化规律却是相同的. 因此, 上面采用的近似并不影响本文对 $X(ZZ)Y$ 喇曼谱中各模的识别与判断.

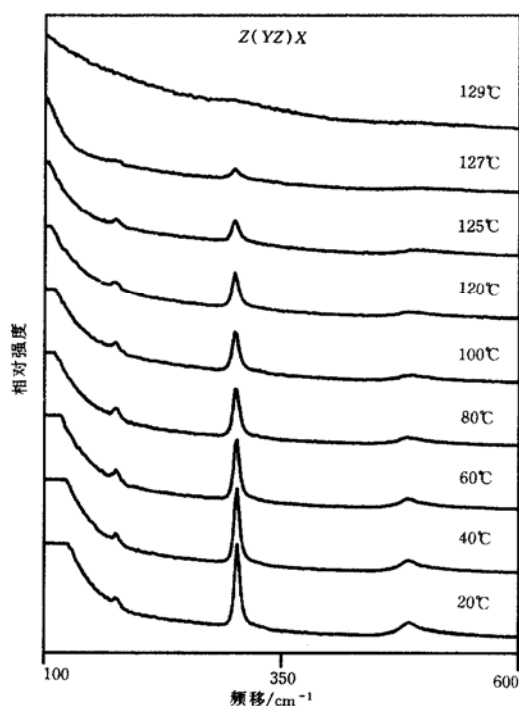


图 5 Ce:BaTiO₃ 的 $E(\text{TO})$ 模喇曼谱的温度依赖关系

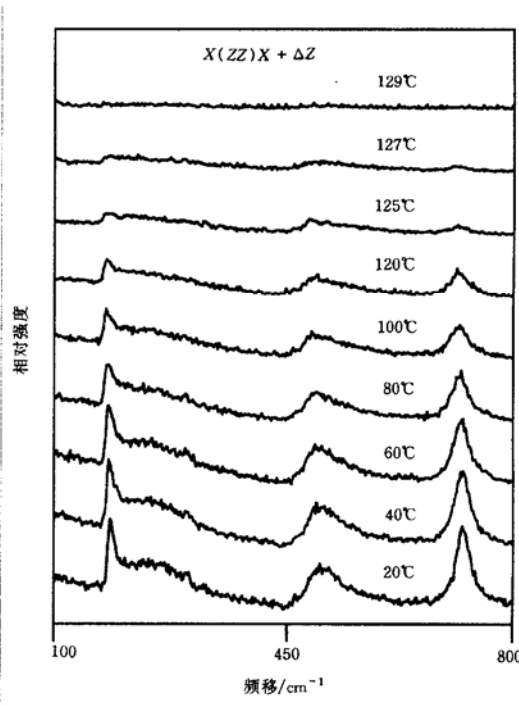


图 6 Ce:BaTiO₃ 的 $A_1(\text{LO})$ 模喇曼谱的温度依赖关系

既然频率为 275 和 514 cm^{-1} 的宽峰是 BaTiO₃ 的一阶喇曼谱, 为什么它们在相变点以上依然存在呢? 这一点可由 Comes^[11] 和 Itoh^[12,13] 等提出的无序结构模型来解释. 在 BaTiO₃ 的立方相, Ti 原子并非位于原胞中心不动, 而是沿着 $\langle 111 \rangle$ 方向移动了一段距离, 等概率地在八个体对角线上作无序运动; Ba 原子也沿着十二个 $\langle 110 \rangle$ 方向等概率地位移; O 原子则在所属 $\{001\}$ 面内的圆环上运动. 从宏观上看, BaTiO₃ 仍保持 O_h 点群对称性, 从微观上看, 反演中心已消失, 对称性下降, 非喇曼活性模变成为喇曼活性模. 因此, 本文的结果支持了 BaTiO₃ 结构相变机制的有序-无序模型.

图 5 和图 6 为 Ce:BaTiO₃ 晶体在 $Z(YZ)X$ 和 $X(ZZ)X + \Delta Z$ 几何配置下记录的喇曼谱, 分别对应 $E(\text{TO})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 模. 可以看出, 随着温度升高, 各谱线的峰高逐渐减小而线宽逐渐增大; 从 127 至 129°C , 谱线强度急剧减小, 直至消失. 因而可以确定, Ce:BaTiO₃ 晶体的相变温度约为 128°C .

对同一块样品, 采用电桥法分别测量了 BaTiO₃ 和 Ce:BaTiO₃ 晶体的介电常数随温度的变化, 结果如图 7 所示. 由于样品曾被多次升温至 Curie 温度以上, 测量介电常数时已变为多畴, 故图 7 只能反映相变点温度, 不能区分 ϵ_c 和 ϵ_a . 图 7 结果表明, BaTiO₃ 晶体在 130℃ 左右发生相变, Ce:BaTiO₃ 的 Curie 温度在 127℃ 左右.

综合喇曼散射和介电常数的测量结果可以看出, Ce:BaTiO₃ 晶体的 Curie 温度比 BaTiO₃ 晶体降低了约 3℃. 这可能是因为, Ce⁴⁺ 的离子半径 (0.087 nm) 比 Ti⁴⁺ 的 (0.0605 nm) 大, Ce 离子的掺入使得本来就比较拥挤的 BaTiO₃ 晶格发生了较大畸变, 在一定程度上破坏了晶体结构的稳定性, 使得结构相变温度有所降低.

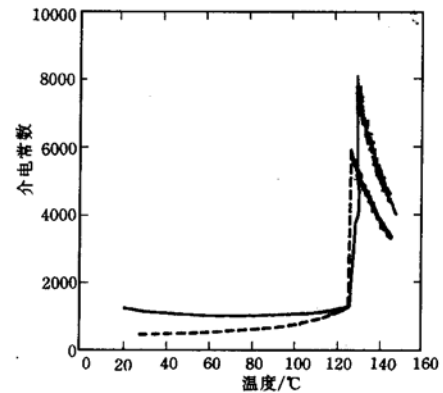


图 7 BaTiO₃(实线)和 Ce:BaTiO₃(虚线) 晶体介电常数的温度依赖关系

5 结 论

新发现了三支 BaTiO₃ 的二阶喇曼散射谱.

证实了 BaTiO₃ 的 A₁(TO) 谱中两个非对称宽峰为一阶喇曼谱, 支持了铁电相变的有序-无序模型.

Ce 的掺入降低了 BaTiO₃ 晶体的 Curie 温度.

- [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. M. Quittet, M. Lambert, *Solid State Commun.*, **12**(1973), 1053.
- [4] A. Scalabrin, A. Chaves, D. S. Shim and S. P. S. Porto, *Phys. Stat. Sol.*, **B79**(1977), 731.
- [5] A. S. Chaves, P. R. Andrade, R. S. Katiyar, S. P. S. Porto, in *Polaritons*, edited by E. Burstein and F. DeMartini (Pergamon Press, 1974).
- [6] M. S. Jang, M. Takashige, S. Kojima and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**(1983), 1025.
- [7] R. P. Wang, Y. J. Jiang, L. Z. Zeng, L. Y. Liu, Y. Zhu, *J. Raman Spec.*, **26**(1995), 295.
- [8] Z. Li, S. K. Chan, M. H. Grimsditch, E. S. Zouboulis, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 7327.
- [9] J. A. Sanjurjo, R. S. Katiyar, S. P. S. Porto, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2396.
- [10] K. A. Müller, W. Berlinger, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 6130.
- [11] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, *Solid State Commun.*, **6**(1968), 715.
- [12] K. Itoh, L. Z. Zeng, E. Nakamura and N. M. Shima, *Ferroelectrics*, **63**(1985), 29.
- [13] 蒋毅坚、李建中、曾令社, *物理学报*, **37**(1988), 680.
- [14] G. Chen, C. G. Fan, Q. Li and D. Feng, *J. Phys.*, **C21**(1988), 2255.
- [15] 朱 镛、惠梦君、吴 星、杨星喜、王长庆、刘宏斌、牛小娟、陈音频、张劲锋、周 棠, 中国专利 93104553.3.

- [16] Y. Zhu, C. X. Yang, M. J. Hui, X. J. Nui, J. F. Zhang, T. Zhou, X. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2341.
- [17] C. X. Yang, Y. Zhu, M. J. Hui, X. J. Nai, H. B. Liu, X. Wu, *Opt. Commun.*, **108**(1994), 318.
- [18] Y. G. Lian, S. X. Dou, H. Gao, Y. Zhu, X. Wu and P. X. Ye, *Opt. Lett.*, **19**(1994), 610.
- [19] R. A. Cowley, *Adv. Phys.*, **12**(1963), 421
- [20] 张光寅、蓝国祥, 晶格振动光谱学(高等教育出版社, 北京, 1991).

RAMAN SCATTERING STUDY AT HIGH TEMPERATURE ON BaTiO₃ and Ce:BaTiO₃ SINGLE CRYSTALS

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

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

ZHU YONG LIU YU-LONG

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 18 April 1995; received manuscript received 23 August 1995)

ABSTRACT

Raman spectra of BaTiO₃ and Ce:BaTiO₃ single crystals have been recorded between room temperature and 180 °C. Three new bands at 986, 1204 and 1480 cm⁻¹ in the X(ZZ)Y geometry are discovered. Based upon the temperature dependence of Raman scattering cross sections, the new bands are attributed to the second-order Raman spectra of BaTiO₃, while the strong asymmetry bands at 275 and 514 cm⁻¹ in A₁(TO) spectrum are confirmed to be of first order. On the basis of above results, the Raman spectra of cubic BaTiO₃ and the model of phase transitions are discussed. It is found that doping with Ce in BaTiO₃ lowers its Curie temperature, which agrees with the experimental results of dielectric constants.

PACC: 7830; 6470; 6320; 4270