

铁电钨青铜型晶体 SBN 和 KNSBN 的 Raman 谱研究*

夏海瑞

(山东大学物理系, 济南 250100)

王凯旋 赵壁英

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

陈焕鑫 吕新亮 姜全忠

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

孙培江 胡连军

(山东大学物理系, 济南 250100)

(1994 年 11 月 1 日收到)

测得了 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) 和 $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_z(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{l-z}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (KNSBN) 晶体的 Raman 谱, 并用群论和晶格动力学观点进行了讨论, 为其掺杂改性提供了科学依据.

PACC: 6150E; 3320F; 3310G

1 引 言

固溶体铁电单晶铌酸锶钡 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN, $0.25 \leq x \leq 0.75$) 具有非填满型钨青铜结构, 不同离子掺杂对其物理性能的影响很大. 铌酸锶钡钾钠 $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_z(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{l-z}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (KNSBN, $1.10 \leq l \leq 1.20$)^[1] 的铁电性能和电光性能较 SBN 均有很大改善^[2,3], 其铜掺杂 (KNSBN:Cu) 可望制成性能优良的光折变材料^[4], 目前影响其推广使用的主要问题是响应时间不够快. 继续开展对 SBN 系列晶体的深入研究很有实用价值. 本文希望用群论和晶格动力学观点对其 Raman 频谱进行详细分析, 为掺杂改性提供有用的信息.

2 $P4bm(C_{4v}^2)$ 空间群晶体的群论分析

在由铌氧八面体组成的四角网络中, 每个元胞含有 5 个 SBN 分子, 对应的晶格填充公式为 $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$. 其结构对称点群为 $4\text{mm}(C_{4v})$, 空间群为

* 山东大学晶体材料国家重点实验室资助的课题.

$P4bm(C_{4v}^2)$. 利用结晶学国际表中 $P4bm$ 对称操作的俯视图及相关信息^[5], 可求出第一布里渊区中心 Γ 点 $P4bm$ 空间群的可约表示, 如表 1 所示.

表 1 在 Γ 点时 $P4bm$ 空间群的可约表示

对称操作的 Seitz 算符	$\{1[000]\}$ $ 0\rangle$	$\{2[001]\}$ $ 0\rangle$	$\{4^+[001]\}$ $ 0\rangle$	$\{4^-[001]\}$ $ 0\rangle$	$\{m[010]\}$ $T(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\{m[100]\}$ $T(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\{m[110]\}$ $T(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\{m[\bar{1}\bar{1}0]\}$ $T(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
各组 Wyckoff	8d	24	0	0	0	0	0	0
位置的标	4c	12	0	0	0	0	2	2
征标	2b	6	-2	0	0	0	2	2
	2a	6	-2	2	2	0	0	0

由商群理论, 按照 $P4bm$ 的 Wyckoff 位置, 可将上述可约表示约简为

8d 位置: $3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$,

4c 位置: $2A_1 + 1A_2 + 1B_1 + 2B_2 + 3E$,

2b 位置: $1A_1 + 1B_2 + 2E$,

2a 位置: $1A_1 + 1A_2 + 2E$.

SBN 晶体每个元胞包含 45 个原子, 具有 135 个运动自由度, 尚有对应于 29 个原子的简正模待确定, 对于这种原子数较多、晶格中存有空位的晶体, 很难一目了然, 需要借助于其它实验手段进行综合分析.

SBN 晶体结构的 X 射线衍射数据解所给出的各原子对 Wyckoff 位置的占有率如表 2 所示^[6].

表 2 SBN 晶体中各原子对 Wyckoff 位置的占有率

原 子	Wyckoff 位置	占有率 (%)	晶格位置
Nb(1)	2b	100	B1
Nb(2)	8d	100	B2
Sr	2a	82.2 ± 1.0	A1
0.406Ba/0.594Sr	4c	84.7 ± 0.8	A2
O(1)	8d	100	(见图 1 和 2)
O(2)	8d	100	
O(3)	4c	100	
O(4)	4c	50	
O(5a)	8d	50	
O(5b)	8d	50	

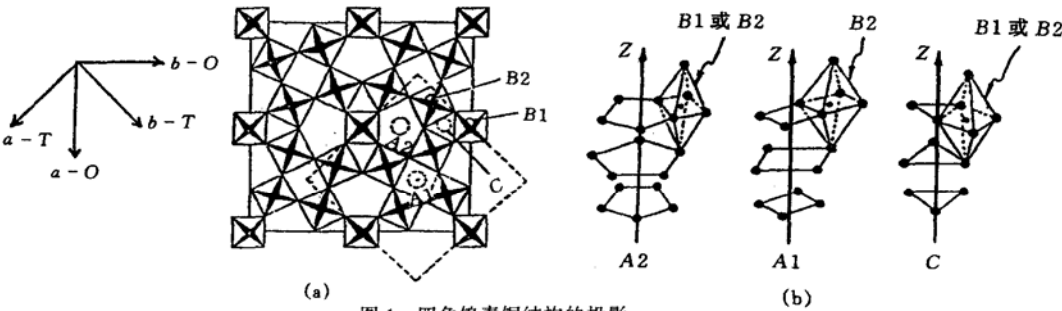


图 1 四角钨青铜结构的投影

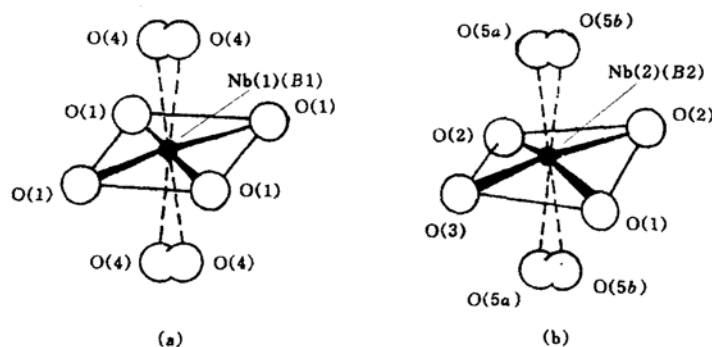


图2 B1位(a)和B2位(b)各两种畸变的铌氧八面体示意图

按照群论的观点及原子占位的实际情况,其对某个 Wyckoff 位置的占有率只能是 1 或 0,不能出现分数,表 2 中的结果是根据三维 Patterson 函数和 Fourier 级数对 X 射线衍射结果进行处理时,利用最小二乘法拟合出来的,显然是多个初基元胞平均的结果.此类晶体,对其 Raman 频谱的实验观测十分不利,这是因为,如果空位是 A1,则平均需要两个元胞才能满足化学计算,即一个元胞的 A1 位置完全被原子占据,另一个元胞的 A1 位置完全空着.这样一来,其不可约表示所对应的 Raman 谱线强度将减弱到若是无空位时的二分之一.同样道理,如果空位是 A2,则对于 Ba 原子和 Sr 原子,平均需要四个元胞才能满足化学计量,相应的 Raman 谱线强度将减弱到若是无空位时的四分之三,这对于本来较弱的 Raman 谱线,将有可能观测不到.由表 2 可知,六分之一的空位是随机分布于 A1 位和 A2 位,因此,对于实验中的样品,在计算其简正模时,A1 位和 A2 位的占有率应视为 1,这就比实有原子数多出三个简正模.

对于图 2(b),由含 B2 位的两种畸变的铌氧八面体可见,O(5a)和 O(5b)两个两两对称于 c 轴的位置并未完全分开,它们的 Wyckoff 位置都是 $8d$,占有率都是 50%.这种情况,其不可约表示相同,振动模式相同,不会产生新的频谱,只是相应的谱线要矮化和宽化.因此在计算其不可约表示时,可取占有率为 1 的一个 $8d$ 位置.

对于图 2(a),由含 B1 位的两种畸变的铌氧八面体可见,O(4)的两个两两对称于 c 轴的位置也未完全分开,它们的 Wyckoff 位置只有一组 $4c$,占有率为 50%.但每个元胞只含两个 B1 位,仅有两个 O(4)原子的不可约表示需要确定.显然,这里有一个棘手的问题:如果文献[6]的观点正确,则元胞大小须加倍,因为占有率只能是 1 或 0,两个 O(4)原子的不可约表示不允许表示为 $\frac{1}{2}(2A_1 + 1A_2 + 1B_1 + 2B_2 + 3E)$;如果元胞的选取正确,则文献[6]的观点应当受到怀疑,即 O(4)的 Wyckoff 位置不能是 $4c$,只可能是 $2a$ 或 $2b$.例如,在具有相同空间群对称性的 KLN 单晶中^[7],O(4)的 Wyckoff 位置是 $2b$.根据目前多数文献对元胞的观点,作者取后种考虑.至此,SBN 晶体不可约表示结果可写为

$$19A_1 + 16A_2 + 14B_1 + 17B_2 + 36E, \text{当 } O(4) \text{ 取 } 2a \text{ 的 Wyckoff 位置}$$

或

$$19A_1 + 15A_2 + 14B_1 + 18B_2 + 36E, \text{当 } O(4) \text{ 取 } 2b \text{ 的 Wyckoff 位置}$$

合计为 138 个简正模, 比实有原子数对应的运动自由度多了三个简正模. 由点群 $4mm$ 的特征标表可知, $1A_1 + 1E$ 为声学模, $18A_1$ 为纵向极性振动的 Raman 活性模, $16A_2$ 或 $15A_2$ 为非 Raman 活性的非极性振动模, $14B_1$ 和 $17B_2$ 或 $18B_2$ 均为非极性振动的 Raman 活性模, $35E$ 为两重简并的横向极性振动的 Raman 活性模, 而极性振动有可能使 $35E$ 模退简并为 $35E(TO)$ 模和 $35E(LO)$ 模. 因此, 实验中最多能观测到 119 支或 120 支光学模.

至此, 按照 Loudon 的理论^[8]及类似于作者以前对散射效率的计算^[9], 确定出实验配置如下: 对于非极性模: $B_1: y(xx)z, x(yy)z; B_2: y(xy)x$; 对于极性模: $A_1(z): x(zz)y, y(xx)z, x(yy)z; E(x): y(xz)x; E(y): x(yz)y$. 共六种几何配置.

3 样品制备与实验装置

所制备的样品有两种: $Sr_{0.60}Ba_{0.40}Nb_2O_6$ 和 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.2}(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_{0.9}Nb_2O_6$, 均为 $x-y-z$ 切型, 前者的尺寸为 $5.90\text{ mm} \times 6.06\text{ mm} \times 6.20\text{ mm}$, 后者的尺寸为 $6.08\text{ mm} \times 6.24\text{ mm} \times 7.28\text{ mm}$. 两种样品定向误差均小于 1° , 表面均抛光成光学平面.

实验是在法国 J-Y 公司的 u-1000 谱仪上进行的, 激励线波长为氩离子激光器的 514.5 nm , 功率为 100 mW , 入射缝宽为 $0.1\text{ cm}^{-1}(100\text{ }\mu\text{m})$.

4 实验结果与讨论

在两种样品的元胞中, A_1 位和 A_2 位的空位率不同, SBN 样品是六分之一, KNSBN 样品是十二分之一, 由 $2a$ 位置和 $4c$ 位置(只考虑晶格位置 A_2)的不可约表示可知, 后者的 A_1 模和 E 模较前者的相对增强, 对于 B_1 模和 B_2 模, 这种增强较小. 在同一种样品中, 对于同一个不可约表示, 由于配置中的 x 轴和 y 轴是等效的^[10], 所以相关的散射效率相等. 根据这两点考虑, 将相关的实验谱图列在一起, 以便于讨论和识别. 如图 3—6 所示.

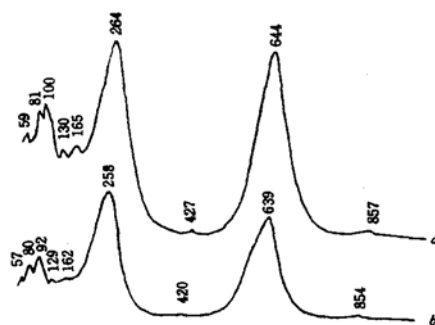


图3 样品 KNSBN(曲线 a)和 SBN(曲线 b)在 $x(zz)y$ 几何配置中的 Raman 谱(cm^{-1})

在图 3 中, 两谱图对应相似, 各有 9 支 $A_1(z)$ 极性模. 对于强峰的每秒记数, KNSBN 样品的明显高于 SBN 样品的; 强峰的频移波数值, 前者略大于后者. 由于最强的两个特征峰在具有铌氧八面体结构而对称性不同的 BNN ^[11,12] 和 LN ^[13] 晶体中也存在, 说明了这与含 B_1 位和 B_2 位的两种铌氧八面体对应, 最强的一支当与含 B_2 位的对应. 对于 $A_1(z)$ 极性模, 谱线频移增大、每秒记数增加, 反映了强碱金属离子 K^+, Na^+ 的掺杂填位. 图 3 的特征与理论符合.

对于图 4, 由于两种配置的极化率张量元对于 $A_1(z)$ 模和 B_1 模分别相等^[8], 因而散射效率分别相同, 同一样品的两种配置的谱图应相

似.若两种样品的对应谱图比较,对于 $A_1(z)$ 极性模,对应谱线的频移和每秒记数如上所述,应有所差别;对于 B_1 非极性模,强度差别较上述的小,频移差别尚难预计.在图 4 中,有两处与理论不符:曲线 b 中的 630 cm^{-1} 峰较曲线 a, c 的相应峰明显蓝移;曲线 c 中的谱图形状较另外二者差别较大.差异都发生在 SBN 样品中,可能是空位率较大,造成晶体的严重无序所致.两种样品的两种配置中,各有 9 支模被识别,具体识别出 $A_1(z)$ 模和 B_1 模,尚缺依据.

图 5 为 B_2 类非极性振动模,如上所述,样品 KNSBN 对 $A1$ 位和 $A2$ 位的填充率虽然较大,但不产生新的谱线,仅与多填充了 $A1$ 位和 $A2$ 位的 K, Na 原子相关的短程力引起的 B_2 模才略有增强.至于频移增加与否,不能预计.从实验结果看,两谱图形状基本一致,9 条谱线基本一一对应,强度差别符合预计;对于频移,差别在误差范围内的,当属八面体间的运动;差别存在的,应是正离子间及正离子与八面体间靠短程作用力引起的运动.可以看出, SBN 样品中的短程力略强些.

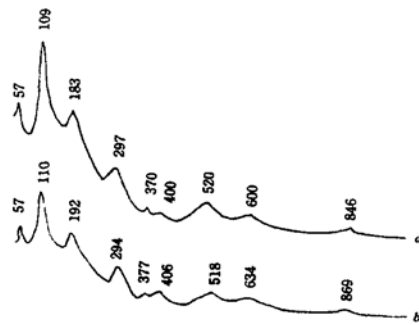


图 5 样品 KNSBN(曲线 a)和 SBN(曲线 b)在 $y(xy)x$ 几何配置中的 Raman 谱 (cm^{-1})

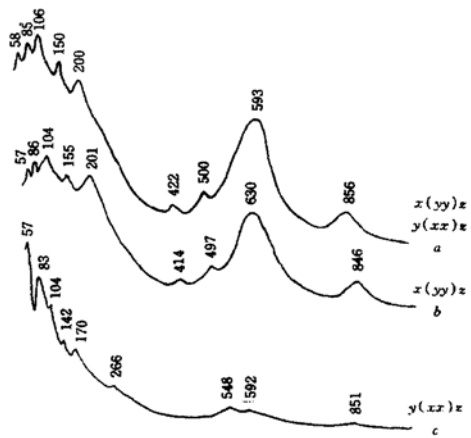


图 4 曲线 a 为 KNSBN 样品在两种配置中完全重合的 Raman 谱 (cm^{-1});曲线 b 和 c 为 SBN 样品的 Raman 谱 (cm^{-1})

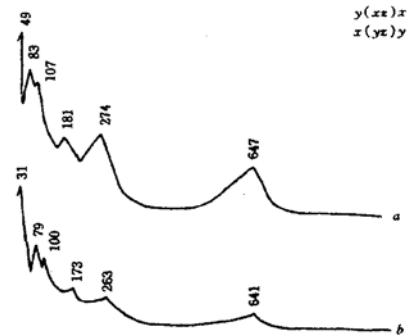


图 6 曲线 a 和 b 分别为样品 KNSBN 和 SBN 在两种配置中完全重合的 Raman 谱 (cm^{-1})

对于极性模 E 的 $y(xx)x$ 和 $x(yx)y$ 配置,完全类似于对图 4 中的讨论,即有结论:(1)对同一种样品,两种几何配置的谱图应极为相似;(2)两种样品的同一种几何配置谱图中,对应谱线的频移和强度, KNSBN 样品的比 SBN 样品的都要增加.对照实验结果可见,图 6 与理论符合的很好.各有 6 支未劈裂的极性模 $E(x)(\text{TO} + \text{LO})$ 和 $E(y)(\text{TO} + \text{LO})$ 被观测到.

至此,6 种配置状态,共观测到 60 支简正模,这只及理论值的二分之一左右.究其原因,大致如下:

(1)自由铌原子的 5 重简并的 d 轨道,由氧配位体作用只部分退简并,而八面体排列使六个氧原子间负电荷的排斥作用减至最小.因此,八面体结构的内部,正、负电荷作用强而相对稳定,整体运动明显.其点群 O_h 的不可约表示只有非极性的 A_{1g} 、两重简并的 E_g 和三重简并的 T_{2g} 为 Raman 活性模,当络合成 SBN 晶体时,其它金属离子的作用仍难改变其整体运动的特点,只产生局部影响.而每个元胞包括 10 个铌氧八面体.这是谱线少的重要原因.

(2)正如上文所述,空位的随机性造成晶体的无序,使谱线减弱,造成大波数范围频谱的本底隆起,如谱图中的低频段.这直接影响到许多谱线的观测.

此外,SBN 虽属极性晶体,但实验中未观测到 $E(x)$ 和 $E(y)$ 模的劈裂.说明晶体中极性运动并不十分显著.

5 结 语

Raman 谱反映了 SBN 晶体的振动能级结构,在 A1 位和 A2 对其掺杂填充 K^+ 和 Na^+ ,其能级结构基本无变化,虽然其铁电性能和电光性能有了较大改善.对于光折变晶体,在光照时要形成空间电荷区,掺杂的结果必须使能级结构在光场作用下能发生可观测到的变化.看来只对 A1 位和 A2 位进行掺杂填充还是不够的,应考虑在 c 位掺杂填充及在 B1 位和 B2 位掺杂取代,或许能达到目的.

- [1] 陈焕鑫、许煜襄,硅酸盐学报,10(1982),406.
- [2] Xu. Y. H., Chen H. C., L. E. Cross, *Ferroelectrics Letters*, 2(1984), 189.
- [3] 许煜襄、陈焕鑫,物理学报,34(1985),978.
- [4] 姜全忠、宋永远、孙大亮、吕新亮、陈焕鑫,中国科学(A 辑),23(1993),523.
- [5] 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. 374 - 375.
- [6] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 48(1968), 5048.
- [7] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 54(1971), 2355.
- [8] R. Loudon, *Advan. Phys.*, 13(1964), 423; errata: *Adv. Phys.*, 14(1965), 621.
- [9] 夏海瑞、秦自楷、李丽霞、邹志强,物理学报,42(1993),1786.
- [10] 刘思敏、张光寅,物理学报,32(1983),657.
- [11] G. Burns, *Solid State Comm.*, 7(1969), 933.
- [12] A. Bondou, *Phys. Rev.*, B21(1980), 61.
- [13] R. F. Schaufle, *Phys. Rev.*, 152(1966), 705.

STUDY OF RAMAN SPECTRA FOR FERROELECTRIC TUNGSTEN BRONZE-TYPE CRYSTALS SBN AND KNSBN

XIA HAI-RUI

(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100)

WANG KAI-XUAN ZHAO BI-YING

(Institute of Physical Chemistry, Beijing University, Beijing 100871)

CHEN HUAN-CHU LU XIN-LIANG JIANG QUAN-ZHONG

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

SUN PEI-JIANG HU LIAN-JUN

(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100)

(Received 1 November 1994)

ABSTRACT

The Raman spectra of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) and $(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_z(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1-z}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (KNSBN) crystals have been obtained and discussed based on the space group theory and lattice dynamics. It provides scientific basic for an improvement on SBN and KNSBN by ion doping.

PACC: 6150E; 3320F; 3310G