

# KTN 晶体及其熔体结构的高温拉曼光谱研究<sup>\*</sup>

周文平<sup>1)</sup> 万松明<sup>1)</sup> 殷绍唐<sup>1)†</sup> 张庆礼<sup>1)</sup> 尤静林<sup>2)</sup> 王媛媛<sup>2)</sup>

1) 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

2) 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海大学, 上海 200072)

(2008 年 5 月 22 日收到, 2008 年 7 月 15 日收到修改稿)

测量并研究了不同温度(室温—1573 K)范围内 KTN 晶体的拉曼光谱及其熔体的高温拉曼光谱, 分析了 KTN 晶体结构随温度变化的规律及其熔体的结构特征. 随着温度的升高, KTN 晶体的拉曼光谱谱峰都不同程度地向低波数方向移动, 同时存在不同程度的展宽, 并伴随强度的减弱. 观察并解释了温度 353 K 附近 KTN 晶体样品的四方—立方转相现象. 研究了 KTN 晶体拉曼光谱中  $538\text{ cm}^{-1}$ ,  $585\text{ cm}^{-1}$ ,  $835\text{ cm}^{-1}$  和  $877\text{ cm}^{-1}$  谱峰及其熔体高温拉曼光谱中  $868\text{ cm}^{-1}$  谱峰的出现、消失、峰强变化等特殊现象. 在 KTN 高温熔体中  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  八面体结构基团消失, 而大量的  $\text{Ta}/\text{Nb}=\text{O}$  双键以  $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$  结构基团的形式存在, 即熔体中存在的是  $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$  生长基元.

关键词: 高温拉曼光谱, 熔体, KTN 晶体

PACC: 7830, 8110F, 6100

## 1. 引言

拉曼光谱是研究物质微观结构的重要手段之一. 近年来, 高温拉曼光谱技术在研究晶体结构、熔体结构及晶体生长领域有新的发展<sup>[1,2]</sup>. 尤静林等人<sup>[3,4]</sup>实时测量了  $\text{BBO}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  晶体及其熔体的拉曼光谱, 阐明了  $\text{BBO}$  晶体在 1273 K—1300 K 温度范围内由  $\beta$  相转为  $\alpha$  相的相变过程, 研究分析了  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  熔体内微结构单元的分布和转化. 仇怀利、张霞等人<sup>[5-8]</sup>测定了  $\text{BSO}$ ,  $\text{BGO}$  等晶体、熔体和生长固/液边界层的高温拉曼光谱, 并据此详细研究了  $\text{BSO}$ ,  $\text{BGO}$  晶体、熔体和生长固/液边界层的微结构. Wan 等人<sup>[9,10]</sup>应用高温拉曼光谱研究了  $\alpha$ - $\text{BBO}$  晶体的生长基元和生长习性以及  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  晶体/熔体边界层结构. 这些研究对丰富晶体生长理论和指导晶体生长实践都有重要的意义. 以此为基础, 本文着重研究高温熔体法生长的晶体及其熔体的拉曼光谱.

钽铌酸钾( $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , KTN)晶体是最早发现的具有光折变性质的材料之一<sup>[11]</sup>, 由于其固溶体特性, 其性能随组分变化很大, 通过掺杂还能改变和改善晶体的光折变性能, 所以 KTN 晶体是研究光折变

性能与材料组成、掺杂影响等各种关系的理想材料, 在光计算、光通讯、图像处理等方面具有重要的应用前景<sup>[12]</sup>. 本文选取 KTN 晶体为研究对象, 对其常温、高温拉曼光谱及其熔体的高温拉曼光谱进行了测量, 分析了光谱中的一些特殊现象, 得到了晶体及其熔体的微结构特征和微结构随温度变化的规律. 该工作为进一步研究 KTN 晶体生长固/液边界层的结构特征和晶体的生长机理打下了基础.

## 2. KTN 晶体的结构

KTN 晶体是一种钙钛矿型晶体连续固溶体体系. 把 KTN 晶体从低温升至高温, 它将依次显示菱方( $3m$ )、正交( $mm2$ )、四方( $4mm$ )、立方( $m3m$ )相. KTN 晶胞由  $[\text{TaO}_6]^-$  或  $[\text{NbO}_6]^-$  (简称  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ ) 八面体和  $\text{K}^+$  组成. 以立方相为例,  $\text{K}^+$  位于晶胞立方体的八个顶点处,  $\text{O}^{2-}$  位于六个面的面心处, 而  $\text{Ta}/\text{Nb}^{5+}$  位于立方体的体心处. 一个  $\text{Ta}/\text{Nb}^{5+}$  和六个  $\text{O}^{2-}$  通过离子键链接构成  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  八面体结构基团(如图 1). 由群论分析可知  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  八面体具有  $O_h$  对称性, 六个常规振动模式<sup>[13]</sup>:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_g(v_1, R) + E_g(v_2, R) + T_{1g}(v_3, IR)$$

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50472104)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: shtyin@aiofm.ac.cn

+  $T_{1g}(v_4, IR) + T_{2g}(v_5, R) + T_{2g}(v_6, Inactive)$ , 其中  $g, u$  分别表示对称和反对称振动,  $v_1, v_2, v_3$  表示伸缩振动,  $v_4, v_5, v_6$  表示弯折振动模式. 属于拉曼活性的有  $A_{1g}, E_g, T_{2g}$ .

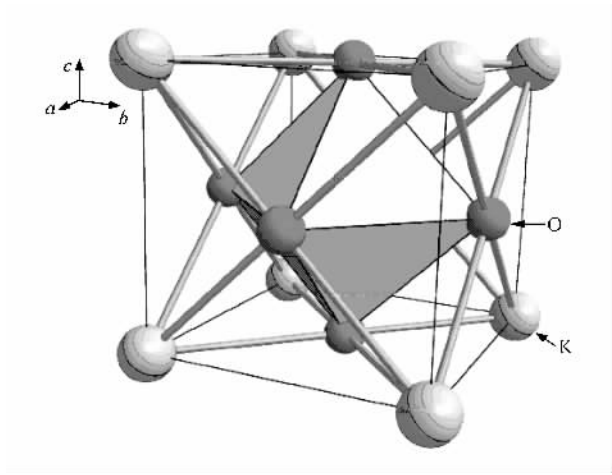


图 1 KTN 晶胞结构示意图

3. 实验部分

实验所用设备为上海大学钢铁冶金重点实验室的高温拉曼光谱仪(J Y U1000),光谱仪由激光光源、样品室、单色器和时间分辨探测器系统组成<sup>[1]</sup>. 激光光源输出波长 532 nm,功率 0.18 W. 光路采用背散射和共焦收集系统,聚焦至单色仪的入射狭缝上. 狭缝宽度 300 μm,出口狭缝的光谱信号采用时间分辨探测方式采集. 时间间隔 6 s/次,重复收集次数 20 次,光谱测量精度 ± 1 cm<sup>-1</sup>,重复性 ± 0.1 cm<sup>-1</sup>,选取光谱测量范围 400—1000 cm<sup>-1</sup>.

实验所用  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  ( $x \approx 0.48$ ) 晶体(常温为四方相,373 K 以上为立方相),沿[001]方向切成 5 mm × 10 mm × 1.2 mm 的立方小块,置于自行研制的高温微晶生长装置<sup>[14]</sup>内,该生长装置配备了温度自动控制装置,控温精度 0.1℃,可以实现晶体熔化和生长过程的动态平衡.

首先,测量了 KTN 晶体常温下的拉曼光谱(如图 2).

然后,按照预先设定的自动升温程序将 KTN 晶体(熔点约为 1523 K)缓慢升温直至熔化,保持其他测试条件不变,每升高一定温度测量一次 KTN 晶体或熔体的高温拉曼光谱(如图 3).

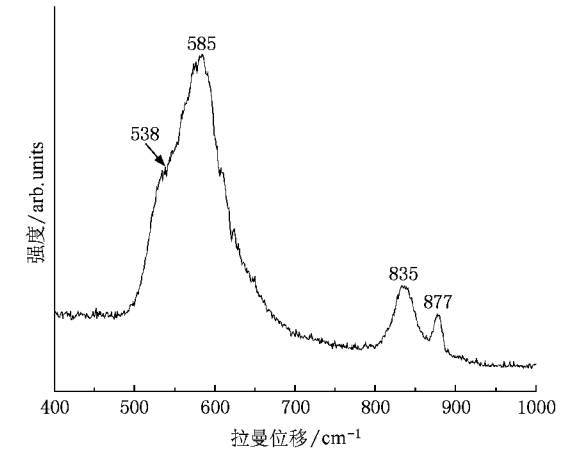


图 2 KTN 晶体常温拉曼光谱

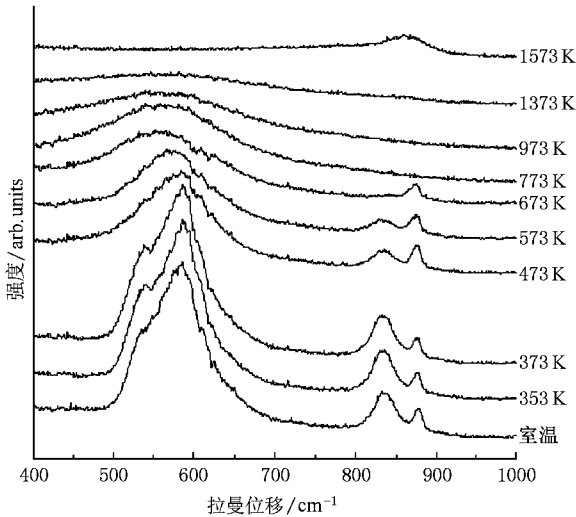


图 3 KTN 晶体和熔体的高温拉曼光谱

4. 结果与讨论

根据晶体结构对称性与晶体拉曼光谱的关系,并参考相关文献报道,对 KTN 晶体常温拉曼光谱进行了解析(见图 2 和表 1). 这些活性拉曼特征峰,将作为判断相应结构特征是否出现的依据,为下面分析 KTN 晶体及熔体的高温拉曼光谱提供参考.

图 2 所示的 KTN 晶体常温拉曼光谱中,538 cm<sup>-1</sup>(峰形不明显,仅表现为可解谱的峰肩),585 cm<sup>-1</sup>,835 cm<sup>-1</sup>和 877 cm<sup>-1</sup>四处谱峰都与[ Ta/NbO<sub>6</sub> ]八面体相关.[ Ta/NbO<sub>6</sub> ]八面体的三种拉曼活性振动模  $A_{1g}, E_g, T_{2g}$  中,只有  $A_{1g}$  是非简并的,而三重简并模  $T_{2g}$  的谱峰不出现在我们的测量范围(400—1000

$\text{cm}^{-1}$ )之内,所以能够观察到的拉曼谱峰比较少.  $538\text{ cm}^{-1}$ 、 $585\text{ cm}^{-1}$ 和 $835\text{ cm}^{-1}$ 谱峰均归属于双重简并模  $E_g$ ,其中  $538\text{ cm}^{-1}$ 和 $585\text{ cm}^{-1}$ 谱峰被指认为  $[\text{Ta/NbO}_6]$ 八面体形变振动峰, $835\text{ cm}^{-1}$ 谱峰被指认

为  $\text{O—Ta/Nb—O}$  键的对称伸缩振动峰.而  $877\text{ cm}^{-1}$ 谱峰归属于非简并模  $A_{1g}$ ,被指认为  $\text{Ta/Nb—O}$  键的对称伸缩振动峰.

KTN晶体从室温逐渐升温至1573K过程中不同

表 1 KTN 晶体拉曼活性振动模式解析

| 拉曼频移/ $\text{cm}^{-1}$<br>文献 [13, 15—17] | 拉曼频移/ $\text{cm}^{-1}$<br>实验值 | 对称类型     | 简正振动模的近似描述                   |
|------------------------------------------|-------------------------------|----------|------------------------------|
| 168                                      | —                             | $T_{2g}$ | $\text{O—Ta/Nb—O}$ 键的弯折振动    |
| 180                                      | —                             | $T_{2g}$ |                              |
| 205                                      | —                             | $T_{2g}$ |                              |
| 556                                      | 538                           | $E_g$    | $[\text{Ta/NbO}_6]$ 八面体的形变振动 |
| 584                                      | 585                           | $E_g$    |                              |
| 827                                      | 835                           | $E_g$    | $\text{O—Ta/Nb—O}$ 键的对称伸缩振动  |
| 876                                      | 877                           | $A_{1g}$ | $\text{Ta/Nb—O}$ 键的对称伸缩振动    |

温度下的拉曼光谱(如图3),随着温度的升高,各拉曼谱峰不同程度(详细见表2)地向低波数方向移动(红移),并存在不同程度地展宽,同时伴随强度的减

弱.这说明,随着温度的升高,原子的平衡键距增大,原子间作用力减弱,并且平衡键距和键角呈现具有一定宽度的分布.

表 2 KTN 晶体的拉曼频移随温度的变化

| 温度/K                   | 室温  | 353 | 373 | 473 | 573 | 673 | 773 | 973 | 1373 | 1573 |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| 拉曼频移/ $\text{cm}^{-1}$ | 538 | 538 | 538 | 536 | —   | —   | —   | —   | —    | —    |
|                        | 585 | 585 | 585 | 583 | 570 | 566 | 564 | 562 | 560  | —    |
|                        | 835 | 834 | 833 | 833 | 832 | —   | —   | —   | —    | —    |
|                        | 877 | 876 | 876 | 876 | 875 | 875 | —   | —   | —    | —    |
|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |      | 868  |

图3所示的拉曼光谱中存在一些特殊现象:室温下  $[\text{Ta/NbO}_6]$ 八面体的形变振动谱峰( $538\text{ cm}^{-1}$ )并不明显,升温至353 K时该谱峰强度增大,峰形才清晰可见,这应该是KTN晶体转相(四方—立方)的表现.因为在四方相KTN晶体中, $\text{Ta/Nb}$ 原子沿 $c$ 轴偏离 $[\text{Ta/NbO}_6]$ 八面体的赤道平面<sup>[16]</sup>,此时八面体对称性比立方相时低,从而归属于对称伸缩振动  $E_g$  模的  $538\text{ cm}^{-1}$ 谱峰强度比立方相时低,所以该谱峰强度的增大应该是晶体转相的表现.

升温至473 K时  $[\text{Ta/NbO}_6]$ 八面体的两个形变振动谱峰( $538\text{ cm}^{-1}$ 和 $585\text{ cm}^{-1}$ )交叠为 $570\text{ cm}^{-1}$ ,这是由于随着温度的升高,KTN晶体内部振动的非谐性增强,导致两峰展宽交叠.随着温度的继续升高,该交叠峰亦有不同程度红移.

$\text{O—Ta/Nb—O}$  键的对称伸缩振动谱峰( $835\text{ cm}^{-1}$ )和  $\text{Ta/Nb—O}$  键的对称伸缩振动谱峰( $877\text{ cm}^{-1}$ )在升温至773 K时,都完全消失.说明该温度

下,KTN晶体内部原子平衡键距的增大和原子间作用力的减弱程度对两峰强度的影响比较严重,导致原本峰强相对较弱的两峰不再显露,这也是晶体内部阻尼振动加剧、晶格结构长程有序性下降的突出表现.而 $877\text{ cm}^{-1}$ 谱峰在773 K的突然消失,说明该峰对673 K—773 K小范围内的温度依赖性较大.从整条谱线来看,室温—673 K温度范围内, $538\text{ cm}^{-1}$ 、 $585\text{ cm}^{-1}$ 和 $835\text{ cm}^{-1}$ 谱峰(双重简并模  $E_g$ )的峰形、峰强随温度升高变化明显,并且这些变化符合一般规律,与之相比, $877\text{ cm}^{-1}$ 谱峰(非简并模  $A_{1g}$ )的峰形、峰强变化并不明显,产生该现象的原因应该是两种拉曼振动模  $E_g$  和  $A_{1g}$  所对应的谱峰对温度变化的依赖性不同,即对原子平衡键距、键角变化的敏感程度不同(在利用群论和量子理论计算不同振动模式,例如, $E_g$  和  $A_{1g}$ ,所对应振动强度时需要引入温度参数也可以支持这个解释).这也是在373 K—473 K温度范围内, $835\text{ cm}^{-1}$ ( $E_g$ )和 $877\text{ cm}^{-1}$ ( $A_{1g}$ )谱

峰的相对强度有个交替的原因。

值得注意的是, 温度 1573 K 时, 即在 KTN 熔体拉曼光谱中  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  八面体的两个形变振动谱峰 ( $538\text{ cm}^{-1}$  和  $585\text{ cm}^{-1}$ ) 完全消失, 说明高温熔体中不存在  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  八面体结构基团, 长程有序的晶格结构遭到破坏, 而  $868\text{ cm}^{-1}$  处谱峰顽强显现, 未见文献对其作相关报导和解释, 我们认为这是熔体中存在大量的  $\text{Ta}/\text{Nb}=\text{O}$  双键对称伸缩振动的结果。关于  $\text{Ta}/\text{Nb}=\text{O}$  双键在 KTN 熔体中的存在形式, 讨论如下。

由于  $\text{K}-\text{O}$  键较弱, 在熔体状态下很容易断裂而完全形成游离态的  $\text{K}^+$ , 所以假设  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  熔体中的离子(基团)为  $\text{K}^+$   $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$  (钽/铌酸根), 那么,  $\text{Ta}/\text{Nb}=\text{O}$  双键的存在形式应该为  $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$  结构基团中的  $\text{Ta}/\text{Nb}=\text{O}$  双键, 而非晶体状态  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  八面体中的  $\text{Ta}/\text{Nb}-\text{O}$  单键。因为, 首先, 该假设中各个离子分别为  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ta}/\text{Nb}^{5-}$  和  $\text{O}^{2-}$ , 与原来 KTN 晶体中各离子的化合价一致, 仍为各自的稳定价态, 符合化学规律; 其次,  $\text{Ta}/\text{Nb}-\text{O}$  单键对称伸缩振动谱峰由于温度依赖性在升温至 773 K 时消失, 在温度更高、噪声更大的熔体中该谱峰不会再显现, 而  $\text{Ta}/\text{Nb}=\text{O}$  双键的键强较大, 可以显现其对称伸缩振动谱峰; 再次, Aasmund Fahre Vik 等人<sup>[18]</sup>报道的  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}-\text{NaO}$  熔体中  $\text{Nb}=\text{O}$  双键伸缩振动拉曼谱峰的位置为  $880\text{ cm}^{-1}$ , 与我们的实验结果

$868\text{ cm}^{-1}$  谱峰位置基本符合。

基于以上讨论, 我们认为 KTN 高温熔体中不存在  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  八面体结构基团作为晶体生长基元, 而是存在  $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$  结构基团的生长基元。

## 5. 结 论

本文通过研究 KTN 晶体和熔体的高温拉曼光谱, 总结出 KTN 晶体结构随温度变化的规律: 随着温度的升高, KTN 晶体内原子平衡键距增大, 原子间作用力减弱, 且平衡键距和键角都呈现一定宽度的分布, 观察并解释了温度 353K 附近 KTN 晶体样品的四方—立方转相现象, 分析了 KTN 熔体的结构特征: KTN 高温熔体中不存在  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  八面体结构基团, 长程有序的晶格结构遭到破坏, 与此同时, 大量的  $\text{Ta}/\text{Nb}=\text{O}$  双键以  $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$  结构基团的形式存在于熔体中。  $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$  结构基团是 KTN 晶体的生长基元。下一步工作, 我们将改善实验条件, 并辅助以理论计算, 详细分析 KTN 晶体生长固/液边界层的结构特征以及边界层两侧晶体和熔体结构的变化规律。

感谢山东大学晶体材料研究所王继扬教授提供 KTN 晶体。

- [1] You J L, Huang S P, Dong Z Y 1999 *Optical Instruments* **21** 21 (in Chinese) [尤静林、黄世萍、董朝阳 1999 光学仪器 **21** 21]
- [2] Sun D L, Qiu H L, Hang Y, Zhang L H, Zhu S N, Wang A H, Yin S T 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2270 (in Chinese) [孙敦陆、仇怀利、杭 寅、张连瀚、祝世宁、王爱华、殷绍唐 2004 物理学报 **53** 2270]
- [3] You J L, Jiang G C, Hou H Y, Wu Y Q, Chen H, Xu K D 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 205
- [4] You J L, Jiang G C, Wen Q, Hou H Y, Wu Y Q, Chen H 2002 *Chinese Journal of Light Scattering* **13** 240 (in Chinese) [尤静林、蒋国昌、文 启、侯怀宇、吴永全、陈 辉 2002 光散射学报 **13** 240]
- [5] Qiu H L, Wang A H, You J L, Liu X J, Chen H, Yin S T 2005 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **25** 222 (in Chinese) [仇怀利、王爱华、尤静林、刘晓静、陈 辉、殷绍唐 2005 光谱学与光谱分析 **25** 222]
- [6] Qiu H L, Wang A H, You J L, Chen H, Yin S T 2005 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **25** 529 (in Chinese) [仇怀利、王爱华、尤静林、陈 辉、殷绍唐 2005 光谱学与光谱分析 **25** 529]
- [7] Zhang X, Wan S M, Zhang Q L, Yin S T, You J L, Chen H, Wang A H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1152 (in Chinese) [张 霞、万松明、张庆礼、殷绍唐、尤静林、陈 辉、王爱华 2007 物理学报 **56** 1152]
- [8] Zhang X, Yin S T, Wan S M, You J L, Chen H, Zhao S J, Zhang Q L 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1898
- [9] Wan S M, Zhang X, Zhao S J, Zhang Q L, You J L, Chen H, Zhang G C, Yin S T 2007 *J. Appl. Crystallogr.* **40** 725
- [10] Wan S M, Zhang X, Zhao S J, Zhang Q L, You J L, Lu L, Fu P Z, Wu Y C, Yin S T 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 412
- [11] Chen F S, Geusic J E, Kurtz S K 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 388
- [12] Wang J Y, Guan Q C, Wei J Q 1995 *Progress in Natural Science* **5** 277 (in Chinese) [王继扬、管庆才、魏景谦 1995 自然科学进展 **5** 277]
- [13] Hu Y M, Gu H S, Hu Z L, Wang H 2007 *J. Colloid Interface Sci.* **310** 292
- [14] Qiu H L, Wang A H, Liu X J, Yin S T 2002 *Journal of Synthetic Crystals* **31** 555 (in Chinese) [仇怀利、王爱华、刘晓静、殷绍唐 2002 人工晶体学报 **31** 555]

- [ 15 ] Kugel G E , Mesli H , Fontana M D 1988 *Phys. Rev. B* **37** 5619  
 [ 16 ] Xia H R , Li L X , Wang J Y , Liu Y G , Wei J Q 2000 *Cryst. Res. Technol.* **35** 1209  
 [ 17 ] Wang J Y , Li L X , Guan Q C , Wei J Q , Liu Y G 1993 *Applied Laser* **13** 193 ( in Chinese ) [ 王继扬、李丽霞、管庆才、魏景谦、刘耀岗 1993 应用激光 **13** 193 ]  
 [ 18 ] Vik A F , Dracopoulos V , Papatheodorou G N , Østvold T 2001 *J. Alloys Compd.* **321** 284

## High temperature Raman spectra and micro-structure of KTN crystal and melt<sup>\*</sup>

Zhou Wen-Ping<sup>1)</sup> Wan Song-Ming<sup>1)</sup> Yin Shao-Tang<sup>1)†</sup> Zhang Qing-Li<sup>1)</sup> You Jing-Lin<sup>2)</sup> Wang Yuan-Yuan<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

<sup>2)</sup> *Shanghai Enhanced Laboratory of Ferro-metallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China*

( Received 22 May 2008 ; revised manuscript received 15 July 2008 )

### Abstract

The high temperature Raman spectra of KTN crystal and melt were studied. The structures of KTN crystal and melt were analyzed. The rule of structure change of KTN crystal with increasing temperature was analyzed. The results show that the peaks of spectra move to the lower wavelength and broaden by different degrees. The intensities of spectra peaks decrease, too. Raman peaks at 538, 585, 835, 868 and 875  $\text{cm}^{-1}$  were analyzed in detail. Phase transition from tetragonal to cubic was observed and explained. In high temperature KTN melt, the  $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$  octahedron entities disappeared. Meanwhile, there were many Ta/Nb=O double bonds in the  $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]^-$  entities. It showed that there were  $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]^-$  growth unities in KTN melts.

**Keywords :** high temperature Raman spectra, melt, KTN crystal

**PACC :** 7830, 8110F, 6100

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50472104 ).

<sup>†</sup> E-mail : shtyin@aiofm.ac.cn