

Nd : LiTaO₃ 背散射组态下的喇曼光谱异常

吴兴龙 张明生 冯 端

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室和南京大学物理系, 南京 210008)

摘 要 本文研究了掺钕钽酸锂晶体背散射几何组态下的喇曼光谱,与纯钽酸锂晶体的喇曼光谱相比,发现喇曼谱中不仅有 $E(LO + TO)$ 模向 $A_1(TO)$ 模的转变,而且还有新振动模的出现和部分振动模强度的变化,本文用光折变理论结合掺杂后晶体微观结构的改变对实验结果作了分析和探讨.

关键词 喇曼光谱, 掺钕钽酸锂晶体.

1 引 言

LiTaO₃ 和 LiNbO₃ 晶体是目前应用很普遍的压电、铁电和电光晶体,其喇曼散射已在国内外进行了广泛的研究^[1~3]. 近几年来,国内外已对掺铁、铜的 LiTaO₃ 和 LiNbO₃ 晶体进行了喇曼光谱和光折变效应的研究^[4~6],发现喇曼谱的主要异常是在某些几何组态中出现了由声子 $E(TO + LO)$ 混合模变成 $A_1(TO)$ 模的异常现象,这个现象可由极化声子的极化电场与光折变后在晶体中形成的强空间电荷场的相互作用得到解释. 本文采用背散射的几何组态,测量并研究了掺钕钽酸锂晶体 Nd : LiTaO₃ 的喇曼光谱,除发现某些几何组态中也有 $E(TO + LO)$ 混合模转变成 $A_1(TO)$ 模的异常现象外,还发现有新的振动模的出现,本文用光折变理论结合掺杂后晶体结构的改变,对实验结果进行了分析和探讨.

2 实 验

实验所用的钽酸锂晶体和掺钕浓度为 0.1% 的钽酸锂晶体是由直拉法融溶生长制备的,并都进行了极化处理形成了单畴. 将样品沿三个主轴方向切割,抛光,制成适合于喇曼光谱测量的光学表面. 选用纯钽酸锂晶体作对比试验. 用 SPEX1403 激光喇曼仪测量喇曼光谱,选用的激光激发波长为 488.0 nm,激光输出功率为 200 mW,入口、出口狭缝宽度均为 150 μm . 实验中选取了 4 种背散射的几何组态 $x(zz)\bar{x}$ 、 $x(yz)\bar{x}$ 、 $z(xy)\bar{z}$ 和 $z(yy)\bar{z}$ 对两类样品进行测量.

3 结果讨论

图 1 记录了钽酸锂和掺钕钽酸锂晶体在 $x(zz)\bar{x}$ 组态下的喇曼光谱,图中 202 cm^{-1} $A_1(TO)$ 模在(b)中消失,而在 206 cm^{-1} 和 190 cm^{-1} 附近处出现新的振动模,它们有较大的强度和较

宽的线宽. 图 2 是 $x(yz)\bar{x}$ 组态下的喇曼光谱, 该组态照例应出现 $E(TO)$ 模, 但是在掺杂谱中主要出现了强度较强的 186 cm^{-1} 和 596 cm^{-1} $A_1(TO)$ 模, 仍保留有 $E(TO)$ 模的痕迹. 而 206 cm^{-1} $E(TO)$ 模, 其强度依然较强. 图 3 是 $z(xy)\bar{z}$ 组态下测得的喇曼谱, 图中(a)谱中的 142 cm^{-1} 、 316 cm^{-1} 、 206 cm^{-1} 和 590 cm^{-1} $E(TO)$ 模, 在(b)中强度均有不同程度的增强, 而 462 cm^{-1} $E(TO)$ 模却在掺杂谱中强度减弱. 图 4 是 $z(yy)\bar{z}$ 组态中测得的喇曼谱, 发现有下列模发生频移:

$$\begin{aligned} 142\text{ cm}^{-1} E(TO) \text{ 模} &\rightarrow 152\text{ cm}^{-1}, & 256\text{ cm}^{-1} &\rightarrow 248\text{ cm}^{-1} A_1(TO) \text{ 模} \\ 316\text{ cm}^{-1} E(TO) \text{ 模} &\rightarrow 302\text{ cm}^{-1}, & 354\text{ cm}^{-1} A_1(LO) \text{ 模} &\rightarrow 358\text{ cm}^{-1}, \\ 402\text{ cm}^{-1} A_1(LO) \text{ 模} &\rightarrow 382\text{ cm}^{-1} E(TO) \text{ 模} \end{aligned}$$

其中, 142 cm^{-1} $E(TO)$ 模频移后其强度有较大增强, 354 cm^{-1} $A_1(LO)$ 模频移后其强度有较大的减弱, 其它几个模强度几乎不变, 该图中没有平移的 866 cm^{-1} $A_1(LO)$ 模在掺杂谱中强度有大幅度下降. 对上述结果讨论如下:

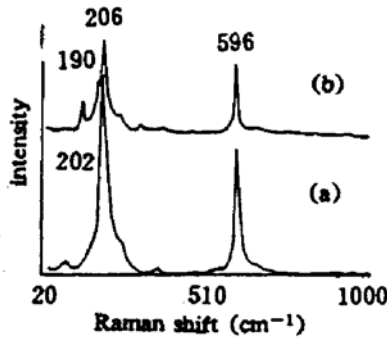


Fig. 1 Raman spectra of LiTaO₃ (a) and Nd-doped LiTaO₃ (b) at the geometry $x(zz)\bar{x}$

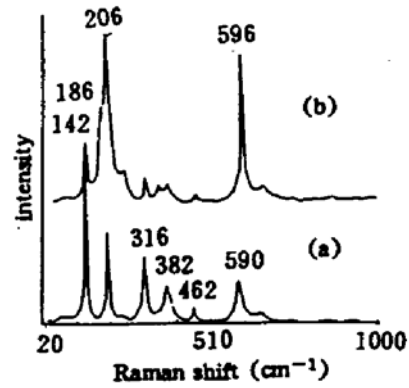


Fig. 2 Raman spectra of LiTaO₃ (a) and Nd-doped LiTaO₃ (b) at the geometry $x(yz)\bar{x}$

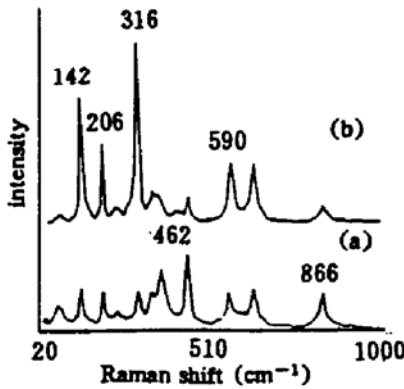


Fig. 3 Raman spectra of LiTaO₃ (a) and Nd-doped LiTaO₃ (b) at the geometry $z(xy)\bar{z}$

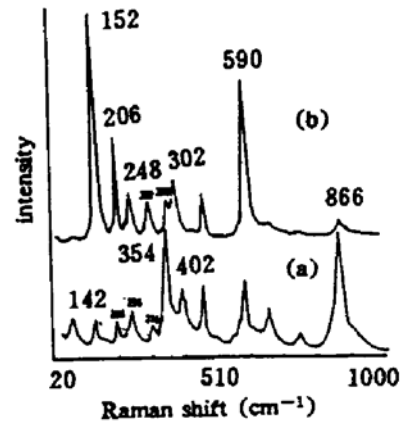


Fig. 4 Raman spectra of LiTaO₃ (a) and Nd-doped LiTaO₃ (b) at the geometry $z(yy)\bar{z}$

3.1 出现新振动模的原因

由 Megaw^[7] 的静电结合强度和化学价分析可知, LiTaO₃ 晶体中阳离子 Ta³⁺ 对阴离子 O²⁻ 的引力远比 Li⁺ 大, 以 Ta⁵⁺ 为中心的氧八面体 TaO₆ 较以 Li⁺ 为中心的氧八面体稳定. 作为一级近似, 可以认为 LiTaO₃ 晶体的 $A_1(TO)$ 和 $E(TO)$ 模可划分为氧八面体(TaO₆)特征基团的特征振动内模和阳离子相对于氧八面体的平移振动外模^[8~9], 喇曼谱主要由氧八面体的特征振动内模决定, 而阳离子 Li⁺ 只起着微扰的作用. 这一点已被许多实验证实. 对掺 Nd 的 LiTaO₃ 晶体而言, 据上分析, 掺入的 Nd³⁺ 容易取代 Li⁺, 而保持 TaO₆ 特征基团内模不变, 但

是由于 Nd^{3+} 比 Li^+ 有更强的电负性, 更高的配位数和更大的离子半径 (Nd^{3+} 为 0.0995 nm, 而 Li^+ 为 0.078 nm), Nd^{3+} 取代前后, 电子云的交迭情况及离子间的相互作用要发生明显的改变, 导致以 Nd^{3+} 为中心的氧八面体发生畸变, 使晶体结构发生变化, 结果使得 Nd^{3+} 相对于氧八面体的平移振动外模发生改变. 由于外振动谱线的改变反映着晶体结构和对称性的变化^[10], 因而在 $\text{Nd} : \text{LiTaO}_3$ 晶体的喇曼谱中, 高波数段谱线内模数目不变, 在低波数段 190 cm^{-1} 和 206 cm^{-1} 处出现新的振动模是外模改变即晶体结构和对称性变化的结果, 这一点同方解石(三角晶体)和文石(正交晶体)的喇曼谱相似^[10].

在半导体或离子晶体中, 当杂质或缺陷的浓度增加到一定程度时, 它们对应的能级可能变宽, 而形成与导带底或价带顶相连的带尾, 杂质的浓度越大, 带尾的区域便越宽^[11,12], 在 $\text{Nd} : \text{LiTaO}_3$ 晶体中, 由于 Nd^{3+} 的掺入和对 Li^+ 的部分取代, 造成了 Li/Ta 非理想配比, 使之产生一定数量的空位, 为了电荷补偿又必须存在 Li^+ 空位数目一半的氧空位, 使得晶格常数发生变化, 这些因素的存在, 使得带尾展宽, 其间跃迁而产生的声子谱也相应展宽, 这就是新振动模有较宽谱线的原因. 由于 Nd^{3+} 取代了质量比它小的 Li^+ , 改变了晶体的局部势场, 造成了以 Nd^{3+} 为中心的氧八面体出现较大的畸变. 新的振动模的出现和杂质原子相联系, 它并不是局域的, 但是在杂质附近表现得特别强烈^[12]. 故而测得的喇曼谱中只在局部频率段看到新振动模的出现, 且较宽的谱线也只在该频率段变得明显.

3.2 $E(TO)$ 模向 $A_1(TO)$ 模转变的原因

由 Loudon 单轴晶体的喇曼散射效率公式^[13]可知, 必须是入射光偏振方向与散射光偏振方向相同的几何配置才可能出现 $A_1(TO)$ 模. 由于在实验中观察到, 当 x 方向入射(y 方向偏振)的情况下, 出现了 z 偏振的双散射光瓣. 这样在原几何配置中就应当在喇曼的激发光中再迭加 e_i 为 z 成分的新配置, 即 $x(yz)\bar{x} \rightarrow x(yz)\bar{x} + x(zz)\bar{x}$ 迭加配置的结果出现了散射光偏振方向和入射光偏振方向相同的新配置, 又因为 $A_1(TO)$ 模的散射效率高于 $E(TO)$ 模, 因而在 $x(yz)\bar{x}$ 的几何配置下就会由原来仅出现 $E(TO)$ 模, 变成主要出现 $A_1(TO)$, 并保留有 $E(TO)$ 模的痕迹.

值得注意的是 206 cm^{-1} 峰, 在图 1(b)中, 从光折变效应分析可知, 该模不可能是 $E(TO)$ 模, $E(TO)$ 模不可能出现在 $A_1(TO)$ 的配置中, 而在图 2(b)中, 其余 $E(TO)$ 模相对强度均剧烈减弱, 唯独该模强度依旧较强还超过了 596 cm^{-1} 的 $A_1(TO)$ 模, 从这一点也可看到图 1(b)中的 206 cm^{-1} , 不可能是 $E(TO)$ 模, 作者认为它是由晶体结构改变而出现的新振动模.

3.3 模的频移和强度变化的原因

对于入射波矢 k_i 沿 z 方向的 $z(xy)\bar{z}$ 和 $z(yy)\bar{z}$ 几何组态, 在入射光辐射下, 晶体的 z 方向也出现空间电荷场, 当极化电场平行于 z 轴, 入射光波矢也平行于 z 轴时, 经电光系数计算^[14], 晶体在三个主轴方向都引起了折射率的改变, 出现了明显的光折变效应.

从图 3 和图 4 可以看出, 掺杂后的 142 cm^{-1} $E(TO)$ 模, 其强度总是比纯 LiTaO_3 谱中相应的强度来得大, 但其频率向高波数段移动, 因此似乎该模的强度和频移同光折变效应相关. 这个结论与文献[4]中的有关结论一致: 590 cm^{-1} $E(TO)$ 模强度的变化也有类似的结论; 316 cm^{-1} $E(TO)$ 模, 在不同的几何配置下呈不同的强度变化, 在 $z(xy)\bar{z}$ 组态中强度增大十分明显, 而在 $z(yy)\bar{z}$ 组态下强度几乎不变, 同时还有向低波数段频移的现象, 这说明 316 cm^{-1} $E(TO)$ 模的强度不仅同光折变有关, 而且还同晶体结构变化相关联; 462 cm^{-1} $E(TO)$ 模强度

在掺杂谱中均有所下降,特别是 866 cm^{-1} $A_1(LO)$ 模强度在掺杂谱中下降十分明显,知此两模的强度变化主要同光折变效应的强弱成某种反比关系;图 4 中 256 cm^{-1} $A_1(TO)$ 模和 402 cm^{-1} $A_1(LO)$ 模强度的增加和向低波数段的频移显然也同光折变效应和晶体结构变化有关.由上分析,部分振动模的频移和强度变化,不仅同晶体结构变化有关,而且也同光折变效应有关,与模的振动方式也有关.至于掺 0.1% Nd 的 LiTaO₃ 晶体其结构如何变化,单从喇曼谱无法加以确定,需要借助于其它实验手段作进一步的研究.

参 考 文 献

- [1] A. F. Penna, A. Chaves, Light scattering by lithium tantalate at room temperature. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(11): 4907~4917
- [2] Mingsheng Zhnag, J. F. Scott, Analysis of quasielastic light scattering in LiTaO₃ near T_c. *Phys. Rev. B.*, 1986, **34**(3): 1880~1883
- [3] C. Raptic, Assignment and temperature dependence of the Raman modes of LiTaO₃ studied over the ferroelectric and paraelectric phase. *Phys. Rev. B.*, 1988, **38**(14): 10007~10019
- [4] 刘思敏,张光寅,吴仲康, LiNbO₃: Fe 晶体的光折变对喇曼光谱的影响. *物理学报*, 1984, **33**(1): 105~109
- [5] 刘思敏,张光寅,吴仲康, LiTaO₃: Fe 晶体的光折变对喇曼光谱的影响(Ⅱ). *物理学报*. 1985, **34**(12): 1595~1601
- [6] S. G. Odoulov, D. A. Temple, C. Warde, Anisotropic scattering in photorefractive crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1987, **4**(8): 1333~1336
- [7] H. D. Megaw, *Crystal Structures: A Working Approach*, Philadelphia, W. B. Saunders Company, 1973: 563~585
- [8] A. Boudou, J. sapial, Raman scattering investigations in tetragonal tungsten bronze compounds. I. Ba₂NaNb₅O₁₅ and related crystals. *Phys. Rev. B*, 1980, **21**(1): 61~69
- [9] S. D. Ross, The vibrational spectra of lithium niobate, barium sodium niobate and barium sodium tartalate. *J. Phys. C.*, 1970, **3**(8): 1785~1790
- [10] 张光寅,蓝国祥, 晶格振动光谱学. 北京,高等教育出版社,1991, 59~63
- [11] H. C. Casey, Concentration dependence of the absorption coefficient for n-and p-type GaAs between 1.3 and 1.6 eV. *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**(1): 250~257
- [12] 黄昆,韩汝琦, 固体物理学. 北京,高等教育出版社,1988, 119~122
- [13] R. Loudon, The Raman effect in crystal. *Adv. Phys.*, 1964, **13**(52): 423~476
- [14] 陈纲,廖理几, 晶体物理学基础. 北京,科学出版社,1992, 426~431

Raman Spectroscopic Anomaly of Nd-Doped Lithium Tantalate at Backscattering Geometries

Wu Xinglong Zhang Mingsheng Feng Duan

(National Laboratory of Solid State Microstructures and Physics Department,
Nanjing University, Nanjing 210008)

(Received 3 August 1993; revised 20 September 1993)

Abstract Raman spectra of Nd-doped LiTaO₃ have been studied at backscattering geometries. In comparison with those of pure LiTaO₃, it is found that not only E(TO+LO) modes turned into A₁(TO) modes in partial geometries but also new vibrational modes appeared and intensities of some modes changed. We attribute the phenomena to the stronger photo-induced refractive index change and the changes of LiTaO₃ microstructure resulted from doping Nd.

Key words Raman spectrum, Nd-doped lithium tartalate