

光折变材料 Cu: KNSBN 的晶格振动和 $d-d$ 电子跃迁*

夏海瑞 于 慧** 胡连军

(山东大学物理系, 济南 250100)

王凯旋 赵壁英

(北京大学物化所, 北京 100871)

陈焕矗 杨兆荷

(山东大学晶体所, 济南 250100)

摘 要 比较了铜掺杂钾钠铌酸锶钡(Cu: KNSBN)和钾钠铌酸锶钡(KNSBN)两样品的晶格振动和 $d-d$ 电子跃迁谱, 对于拉曼(Raman)谱, $A_1(z)$ 对称类的差别较小, $E(xy)$ 对称类的差别最大; 对于红外反射谱, 两对称类的均差别较大, 认为 Cu^{2+} 部分填充了晶格 A 位和 C 位, 可见光范围内, $d-d$ 电子跃迁谱表明 Cu^{2+} 在晶体中形成两个深能级 2.50 eV 和 2.64 eV。

关键词 钨青铜型晶体, 拉曼谱和红外反射谱, 光折变特性, $d-d$ 跃迁

1 引 言

在非填满型钨青铜单晶钾钠铌酸锶钡中掺杂微量的铜离子, 不仅能使其铁电、压电性能得到改善, 而且 Cu: KNSBN 还可望成为性能优良的光折变材料。

实验结果表明: 1) 微量的铜掺杂可以有效地克服 KNSBN 晶体的电滞加线的蜕化^[1]。通常, 电滞回线随组分比例不同而表现出程度不同的蜕化现象, 反映了晶体极化排列的不稳定性。掺杂的铜离子对铁电体的极化矩有锁定作用。2) 最近对样品 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.2}(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 及在其中掺入 0.07 wt. % 的 CuO 的 Cu: KNSBN 进行了 $d_{33}(\times 10^{-12} \text{ C/N})$ 的测试, 结果是前者为 70, 后者为 103。压电晶体 d_{33} 的增大, 反映了晶体内各向异性力的增强。3) Cu: KNSBN 作为光折变材料, 其光折变灵敏度达 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{J}$ 数量级, 猫式自泵浦位相共轭反射率达 73%, 当入射光强为 5 W/cm^2 时, 响应时间小于 200 ms ^[2]。而 KNSBN 晶体没有光折变特性。铜离子的作用如此显著, 对其进行深入、广泛的研究是很有必要的。

2 晶格振动的拉曼谱和红外反射谱

通常, 晶体生长时 CuO 的掺杂量小于 0.1 wt. %, 对于上述 2) 中的样品, 相当于 60 个元

* 国家自然科学基金和山东大学晶体所国家重点实验室资助项目。

** 现在本校环境工程系工作。

收稿日期: 1995 年 11 月 6 日; 收到修改稿日期: 1995 年月日

胞才能平均到一个 Cu^{2+} 。在 KNSBN 样品中, A 位的空位率为 1/12, C 位为空位, 对于相同的配位数, Cu^{2+} 的半径与 B 位的 Nb^{5+} 的半径很相近, 与同构的 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 晶体相比较^[3], Cu^{2+} 的半径与 C 位的 Li^+ 的半径也很相近, 因此 Cu^{2+} 有可能随机地填充到 A 位和(或)C 位, 也有可能取代 Nb^{5+} 而占据 B 位。

参照 KNSBN 的拉曼谱研究^[4], 有三点已较明白: 1) 与 A 位离子有关的拉曼谱线数目, 群论分析的结果是非填满型结构与填满型结构的相等; 不同的是前者的对应峰强可能较弱, 并与空位率有关。2) 把 KNSBN 和 Cu: KNSBN 的对应拉曼谱相比, 后者的峰数可能增多, 对应峰强可能增强。峰数的增加, 说明 Cu^{2+} 可能占据了部分 C 位; 峰强的增强, 说明 Cu^{2+} 可能部分填充了 A 位。3) 许多文献^[5-7]认为 Nb-O 八面体离子 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 的晶格振动谱保持着较强的独立性。若其特征峰发生变化, 说明 Cu^{2+} 可能部分取代了 Nb^{5+} 而占据了 B 位。一个自由的对称八面体分子的点群是 O_h , 去掉平动和转动自由度, 还有 15 个简正振动^[8, 9]

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

对于这六个简正振动模式 $\nu(i = 1, 2, \dots, 6)$, 前三个是伸缩振动模式, 后三个是面内弯曲振动模式。 $i = 1, 2, 5$ 是拉曼活性, $i = 3, 4$ 是红外活性, $i = 6$ 两者均非活性, 即所谓死模。显然, 若将两种样品的红外反射谱进行分类对比, 会有同样的意义。

类似于文献[4]的群论分析和讨论, 对于 $X(Y)-Z$ 45° 切样品, 无论何种配置, 无论声子波矢与光轴夹角 $\theta = 0^\circ$ 还是 $\theta = 90^\circ$, 都得不到单一对称类的拉曼谱。为此, 实验中只制备 $X-Y-Z$ 切样品。这也正好满足了红外反射谱对样品切型的要求。样品 KNSBN 和 Cu: KNSBN 的成分如上所述, 前者的拉曼谱如文献[4]; 后者的尺寸为 $6.07 \times 6.27 \times 7.18 \text{ mm}^3$, 样品加工要求和实验条件同文献[4]。两种样品的室温红外反射谱是在 NIC-20SX 型 FT-IR 光谱仪上完成的。采用差分光谱法^[10], 小角度入射附件是 Specular Refl Model 500, 谱仪分辨率采用 1 cm^{-1} , 取样次数为 60 次。

图 1 是两样品在 $X(ZZ)Y$ 配置中的 $A_1(z)$ 类拉曼谱。 $\theta = 90^\circ$, 记录的是异常声子横模 $A_1^i(\text{TO})$, 反映的是极性晶格振动。 Nb-O 八面体离子 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 的特征峰在两种样品中并不完全对应相似, 表现为同一谱中, 两强峰的强度比有点差别。峰的频移差别不大。其它的峰对应相似, 也无新峰出现。无法判断 Cu^{2+} 是否填充了 A 位和 C 位。若与 MO_6 型离子的振动频率相比较^[8, 9], 有 $\nu_1 > \nu_3 > \nu_2$ 和 $\nu_4 > \nu_5$ 。对于 Cu: KNSBN 样品, 可判断出 862 cm^{-1} 峰对应于 ν_1 , 为单重对称伸缩振动模; 649 cm^{-1} 峰对应于 ν_2 , 为二重简并的对称伸缩振动模; 269 cm^{-1} 峰对应 ν_5 , 为三重简并的面内对称弯曲振动模。其余的峰对八面体离子而言是外振动模。

图 2 是偶极矩平行于光轴的对称类 $A_1(z)$ 的红外反射谱。类似上文振动模式频移的比较, 以(b)谱为例, ν_3 是 727 cm^{-1} , 为三重简并的反对称伸缩振动模; ν_4 是 428 cm^{-1} (同时参看图 4), 为三重简并的面内反对称弯曲振动模; 其余峰为八面体离子的外模。两谱图相比, (a) 谱中的 ν_3 兰移样大, 外模增多, 且对应峰强变化有差异, 说明 Cu^{2+} 可能部分填充了 A 位和 C 位。此外, 实验中还观察到(a)谱比(b)谱普遍的减弱, 且峰位处减幅较大。从理论上考虑, 红外反射谱线的强弱变化也能反映出偶极矩与外场相互作用的强弱程度。可见, Cu^{2+} 的掺入,

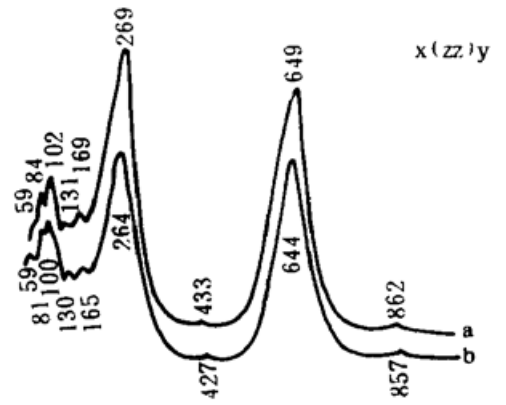


Fig. 1 Raman spectra of Cu: KNSBN (a) and KNSBN (b)

大大减弱了 Z 向偶极矩与外场的相互作用(650 cm^{-1} 处的两个尖峰系设备原图, 图 4 亦然)。

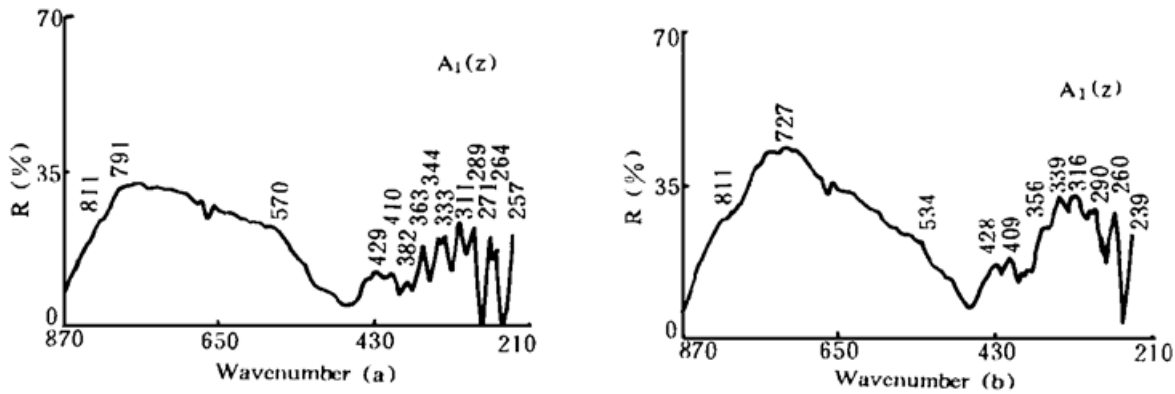


Fig. 2 Infrared reflectivity spectra of Cu: KNSBN (a) and KNSBN (b)

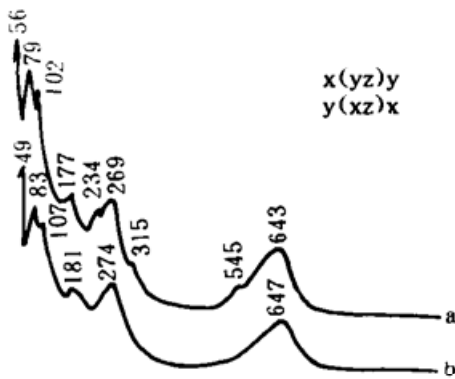


Fig. 3 Raman spectra of Cu: KNSBN (a) and KNSBN (b)

图 3 是 $X(YZ)Y$ 和 $Y(XZ)X$ 配置中完全重合的 E 类振动模 ($TO+LO$) 的拉曼谱。表明 X 轴和 Y 轴等效。 $\theta=90^\circ$, 记录的是寻常声子横模 $E^\circ(TO)$ 和异常声子纵模 $E^\circ(LO)$ 的简并模, 反映的也是极性晶格振动。两谱图相比, (a) 谱中出现的 545 cm^{-1} 、 315 cm^{-1} 和 234 cm^{-1} 峰可能是占据了 C 位的 Cu^{2+} 的贡献; 77 cm^{-1} 峰比 83 cm^{-1} 峰明显增强, 估计也有 Cu^{2+} 填充了 A 位。对于八面体离子 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 的特征峰, ν_1 均未被记录到, ν_2 和 ν_5 的强度比, 在 (a) 谱和 (b) 谱中近乎一样; 峰的频移也在实验误差范围之内。

图 4 是偶极矩垂直于光轴的对称类 $E(xy)$ 的红外反射谱。两谱图相比, 特征峰 ν_3 和 ν_4 分别对应相似, 外模的差别可以分辨。类似地, Cu^{2+} 可能部分填充了 A 位和 C 位。与图 2 相反的是 (a) 谱普遍的比 (b) 谱增强, 且峰位处增幅尤大。类似地, 说明 Cu^{2+} 的掺入, 使得横向偶极矩与外场的相互作用大大增强。

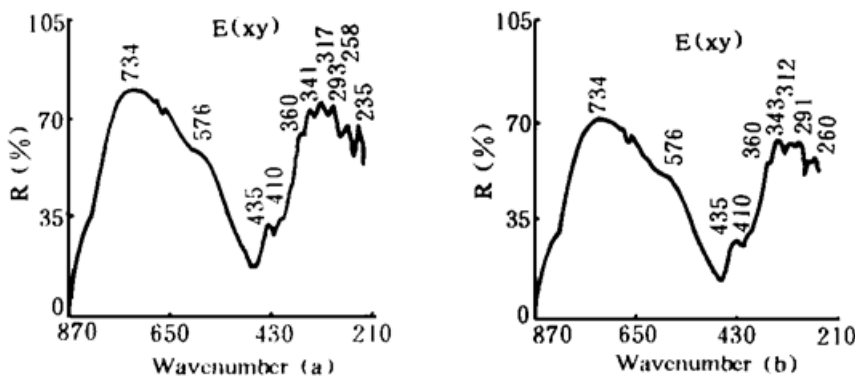


Fig. 4 Infrared reflectivity spectra of Cu: KNSBN (a) and KNSBN (b)

图 5 是 $X(YY)Z$ 和 $Y(XX)Z$ 配置中完全重合的拉曼谱。 $\theta=45^\circ$, 非极性对称类 B_1 和极性对称类 $A_1(z)$ 的散射效率都不为零, 但异常声子的振动方式不确定, 是 $A_1^\circ(TO)$ 模与 $A_1^\circ(LO)$ 模的一种可能耦合模式, 所以图中记录的是 B_1 模与耦合模的混合。两谱图相比, (a) 谱中多出现一个 298 cm^{-1} 峰, 并且低波数峰 102 和 194 cm^{-1} 的强度明显高于其对应峰。可能有 Cu^{2+} 填充了 C 位和 A 位。

图 6 是 $Y(XY)X$ 配置中的非极性对称类 B_2 的拉曼谱。反映的是各粒子间靠短程的分子力维持的晶格振动。两谱图相比, (a) 谱中 62 cm^{-1} 和 315 cm^{-1} 峰分别强于对应峰 57 cm^{-1} 和

370 cm^{-1} , 但无新峰出现, 声子频率的红移多于兰移, 且红移量较大。低波数峰强度增强, 能与 A 位填充率的增大相吻合。而 Cu^{2+} 可能填充了 C 位, 却在两张拉曼谱中无新峰出现, 是否可作如下解释: 由同构的完全充满型青铜单晶 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 知道^[3], C 位的阳离子与氧的距离也较近, 以 O(4) 为例, Nb(1)–O(4) 相距 $0.2102 \pm 38\text{ nm}$, Li–O(4) 相距 $0.2104 \pm 6\text{ nm}$, K(2)–O(4) 相距 $0.3070 \pm 2\text{ nm}$ 。可见, Cu^{2+} 填充 C 位后, 受到氧配体的屏蔽作用是很大的。有时可能需考虑其与氧配体的整体行为, 就象 Nb^{5+} 那样。至于谱线的较大红移, 在其它掺杂中也被观测到, 目前尚难于解释。

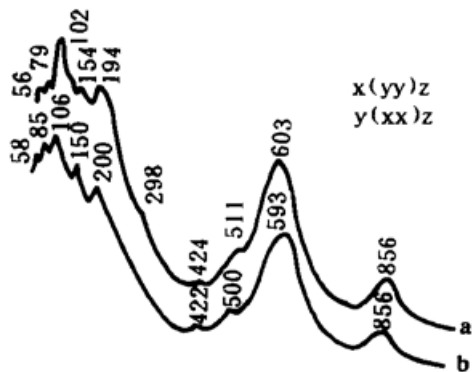


Fig. 5 Raman spectra of

Cu: KNSBN (a) and KNSBN (b)

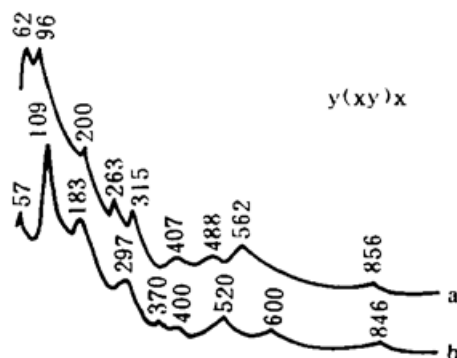


Fig. 6 Raman spectra of

Cu: KNSBN (a) and KNSBN (b)

分析以上的讨论, 可以认定掺杂的 Cu^{2+} 部分填充了晶格 A 位和 C 位。但不能肯定有部分 Cu^{2+} 取代 Nb^{5+} 而占据了 B 位, 因为记录 Nb–O 八面体离子 $[\text{NbO}_5]^{7-}$ 内振动模的是图 1~图 4。对于对称类 $E(xy)$, 图 3 和图 4 中的特征峰对于 (a) 谱和 (b) 谱基本一致; 对于对称类 $A_1(z)$, 图 1 中 (a) 谱 ν_5 的强度有点相对增强, 图 2 (a) 谱 ν_3 兰移较大。对于这些不和谐现象, 本文观察了 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 单晶的对应谱, 发现有类似的现象, 估计也是 C 位阳离子的影响。

3 $d-d$ 电子跃迁的透射谱

满足化学计量的 KNSBN 样品的 C 位是空位, A 位的空位率是 1/12。 Cu^{2+} 掺杂于 A 位和 C 位后, 晶体中会出现局部的电价不平衡。在晶体生长过程中, 这种不平衡一般得不到完全补偿, Cu^{2+} 也难以还原。因此, Cu^{2+} 具有氧化性, 形成吸附电子的中心。

上述两样品的透过率曲线如图 7 所示, 设备是日立 340 型 UV-VIS-NIR 记录式分光光度计, 扫描时间为 6 min (190~850 nm), 缝宽为 2 nm, 入射光平行于 a 轴。曲线 (a) 反映了 KNSBN 的本征跃迁, 吸收边的中点约 390 nm (3.18 eV), 近似反映了带隙的大小^[11], 表明纯净样品是透明无色的。在曲线 (b) 上, 从 450 至 500 nm 的蓝光范围内, 有两个明显的吸收峰 470 nm 和 495 nm, 表明了能隙中特定的深能级 2.64 eV 和 2.50 eV, Cu: KNSBN 所显露的黄色正是兰色的补色。

对于过渡金属络合物, 按配位场理论, 当 Cu^{2+} 填充 C 位和 (或) A2 位^[3], 将形成 Cu–O 9 配体构型; 当 Cu^{2+} 填充 A1 位时, 将形成 Cu–O 12 配体构型。通过分析它们具有的对称操作可以推求其对称点群依次是 D_{3h} 和 D_{4h} 。再由特征标表和配位场理论可知, Cu^{2+} 的 3d 轨道在上述两种多面体中将分别被分裂, 定性的分裂情况及轨道对称性如图 8 所示。对于 Mn^{4+} 掺杂的情况^[12], 由于 Mn^{4+} 只填充了 C 位, 其透过率曲线上也仅有一个吸收峰, 约 490 nm 处, 相应的深能级为 2.53 eV。两种掺杂结果相比较, 图 8 (a) 中 ΔE_1 为 2.50 eV, (b) 中 ΔE_2 为 2.64 eV。值得提及的是对于图 8 (b) 谱, 虽然已分裂的 3d 轨道均为偶宇称, 但因 Cu^{2+} 是 Cu–

O 12配体构型的反演中心, 已分裂轨道的偶宇称性将受到氧配体晶格振动的微扰, 能产生 $d-d$ 跃迁的弱允许。

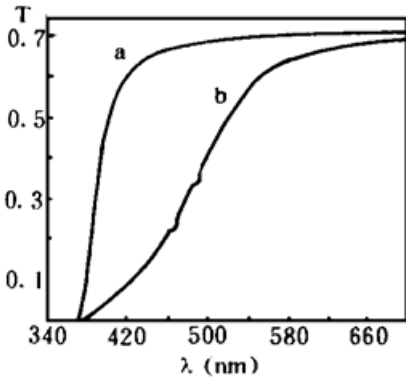


Fig. 7 Transmissivities as a function of incident light wavelength. (a) KNSBN and (b) Cu·KNSBN

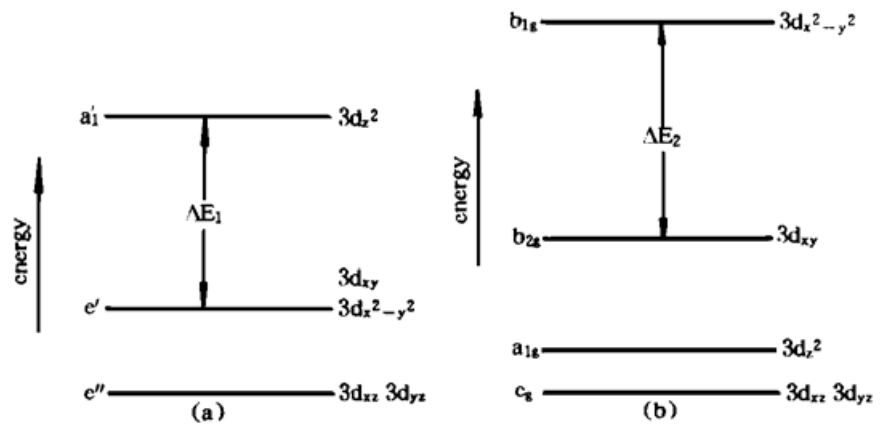


Fig. 8 Relative splitting of the 3d orbit of Cu²⁺ and the symmetry of the split orbits. (a) the Cu²⁺ doped in lattice sites C and (or) A2, and (b) the Cu²⁺ doped in lattice site A1

结 论 对于微量的 Cu²⁺ 掺杂, 曾尝试许多常规手段来确定 Cu²⁺ 在晶格中的分布, 均未奏效。本文用比较晶格振动谱的方法, 获得了定性分布结果。

在对图2和图4的讨论中。偶极矩与外场的作用越强, 状态能量越高, 体系越不稳定。可见, Cu²⁺ 的掺入, 使得光轴方向变成了偶极矩受外场作用最小的方向。若晶体样品已单畴化了, 则 Cu²⁺ 将使极化矩处于最稳定的状态, 对极化矩起了锁定作用。

Cu²⁺ 掺杂后, 晶体中形成了两个深能级, Cu²⁺ 本身也成为吸附电子的中心。当外来光束照射时, 能吸收外来光子而产生电子的激发、迁移和复合, 形成一个变化的空间电荷场, 通过内电光效应使折射率受到调制。可见, Cu·KNSBN 能成为一种多功能的新型材料。

参 考 文 献

- [1] 张沛霖, 赵焕绥, 钟维烈 等. 掺杂对铌酸锶钡钾钠晶体性能的影响. 山东大学学报(自然科学版), 1992, **27**(3) ·315~ 319
- [2] 姜全忠, 吕新亮, 陈 蕾 等. 钾钠铌酸锶钡系列晶体自泵浦位相共轭镜的研究. 高技术通讯, 1994, **4** (6) ·12~ 14
- [3] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, J. L. Bernstein. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. III. potassium lithium niobate $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$. *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**(6) ·2355~ 2364
- [4] 夏海瑞, 王凯旋, 赵壁英 等. 铁电钨青铜型晶体 SBN 和 KNSBN 的 Raman 谱研究. 物理学报, 1996, **45**(2) ·232~ 238
- [5] R. F. Schaufle, M. J. Weber. Raman scattering by lithium niobate. *Phys. Rev.*, 1966, **152**(2) ·705~ 708
- [6] 刘思敏, 张光寅. LiNbO₃·MgO 晶体的喇曼光谱研究. 物理学报, 1983, **32**(1) ·403~ 107
- [7] A. Boudou, J. Sapiel. Raman-scattering investigations in tetragonal tungsten bronze compounds. I . Ba₂NaNb₅O₁₅ and related crystals. *Phys. Rev. (B)*, 1980, **21**(1) ·61~ 69
- [8] 中本一雄 著, 黄德如, 汪仁庆 译. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱(第四版), 北京: 化学工业出版社, 1991 ·165, 172
- [9] G. Blasse, A. F. Corsmit. Electronic and vibrational spectra of ordered perovskites. *J. Sol. State Chem.*, 1973, **6**(4) ·513~ 518
- [10] 徐谨民, 邵丽影, 王永泰. 用差分光谱测量 LiNbO₃和 SiO₂单轴晶体的反射光谱. 红外研究, 1986, **5** (2) ·93~ 97
- [11] 林 淼, 吴平平, 周文敏 等. 实用傅里叶变换红外光谱学. 北京: 中国环境科学出版社, 1991 ·470
- [12] 夏海瑞, 陈焕鑫, 杨兆荷 等. Mn⁴⁺ 在钾钠铌酸锶钡晶体中的能态. 光学学报, 1996, **16**(3) ·336~ 339

Lattice Vibrations and $d-d$ Electron Transitions of Photorefractive Material Cu ·KNSBN

Xia Hairui Yu Hui Hu Lianjun

(*Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100*)

Wang Kaixuan Zhao Biying

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

Chen Huanchu Yang Zhaohe

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

(Received 6 November 1995)

Abstract The lattice vibrational spectra and $d-d$ electron transition spectra of the Cu ·KNSBN are compared with that of the KNSBN. The differences in the Raman spectra are little for the symmetry species $A_1(z)$ and are very great for the symmetry species $E(xy)$; but in the infrared reflectivity spectra, the differences are great for both $A_1(z)$ and $E(xy)$. It is considered that the lattice sites A and C are partly occupied by the Cu^{2+} doped. The $d-d$ electron transition spectra in the visible range show that the two deep energy levels of 2.50 eV and 2.64 eV are formed by the Cu^{2+} .

Key words tungsten bronze-type crystals, Raman spectra and infrared reflectivity spectra, photorefractive property, $d-d$ transition