

# Mn<sup>4+</sup> 在钾钠铌酸锶钡晶体中的能态\*

夏海瑞\*\* 陈焕鑫\*\*\* 杨兆苻\*\*\* 胡连军\*\* 孙培江\*\*

\*\* 山东大学物理系, 济南 250100

\*\*\* 山东大学晶体研究所, 济南 250100

**摘 要** 测得了光折变材料锰掺杂的钾钠铌酸锶钡晶体(KNSBN:Mn)的透过率, 给出了晶体的能态结构。按配位场理论讨论了 Mn<sup>4+</sup> 的作用机制, 从微观结构上解释了 KNSBN:Mn 的光学二极管效应。

**关键词** 光折变晶体, 透过率, d-d 跃迁。

## 1 引 言

铌酸锶钡晶体(SBN)具有非填满型四角钨青铜结构, 其对称点群为 4 mm, 空间群为 P4bm, 在其晶格 A 位掺杂钾、钠离子的钾钠铌酸锶钡晶体(KNSBN)具有更好的铁电性能、电光性能和非线性光学性能<sup>[1, 2]</sup>。实验上发现一系列阳离子的微量掺杂对晶体的某些性能影响很大<sup>[3]</sup>, 如微量锰掺杂 KNSBN:Mn 晶体可望成为一种新的光折变材料。目前已观察到其有较强的光学二极管效应<sup>[4]</sup>, 这是具有较高的光折变灵敏度的反映。此外, 还初步测得了其猫式自泵浦位相共轭反射率达 73%, 二波耦合增益系数可达 20 cm<sup>-1</sup>。为此, 研究锰离子的作用机制, 对弄清材料的特性是十分必要的。

## 2 样品与实验

A 位填满型晶体 KNSBN 的抗激光损伤阈值高达 600 MW/cm<sup>2</sup>(4PPS)<sup>[4]</sup>, 用作为光折变材料, 这不仅提高了信号光强, 而且还影响到其响应时间的改善。因此, 实验所需的两种样品仍属非填满型, 一种组分为 (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.2</sub>(Sr<sub>0.75</sub>Ba<sub>0.25</sub>)<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (KNSBN), 其 A 位的填充率为 11/12, 无色透明; 另一种样品是在此组分的基础上掺入 0.03 Wt% 的 MnO<sub>2</sub> (KNSBN:Mn), 呈淡棕色。两者都使用 MCGS-3 单晶生长系统, 用提拉法生长, 均为 X-Y-Z 切型, 定向误差在 1° 之内, 表面均被抛光成光学平面。前者尺寸为 5.98 mm × 5.66 mm × 5.76 mm, 后者尺寸为 5.78 mm × 5.42 mm × 5.60 mm。真空蒸镀铝电极于两个 c 面上, 然后在饱和场下进行极化处理。

实验在日立 340 型 UV-VIS 记录式分光光度计上进行, 观测样品对白光的透过率  $T$ 。扫

\* 国家科委 863 高科技项目和山东大学晶体材料国家重点实验室资助课题。

收稿日期: 1995 年 4 月 3 日; 收到修改稿日期: 1995 年 6 月 5 日

描时间为 6 分钟(190 nm~850 nm), 狭缝为 2 nm, 光电倍增管探测。入射平行光垂直于样品的  $c$  轴, 平行于较长的  $a$  轴。实验结果如图 1 所示。利用公式  $A = \lg(1/T)$ , ( $A$  为吸光度), 就可得到样品对白光的吸收情况, 如图 2 所示。

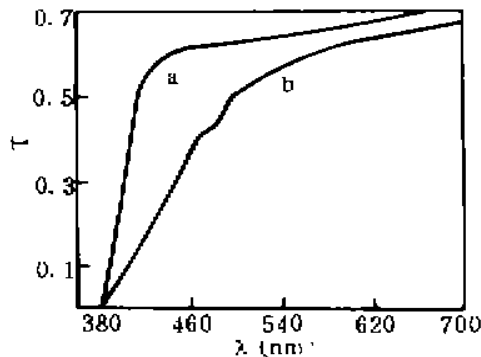


Fig. 1 Transmissivities as a function of incident light wavelength. (a); KNSBN, (b); KNSBN:Mn (0.03 Wt% $MnO_2$ )

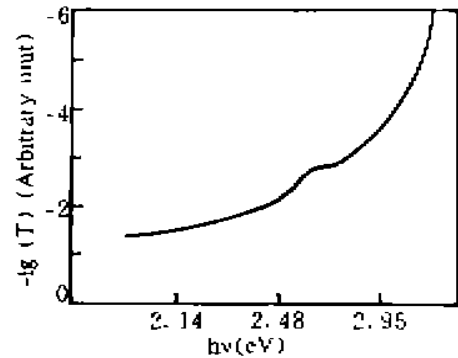


Fig. 2 Logarithm relation of transmissivities of incident photon energy on the KNSBN:Mn sample

### 3 讨 论

由于掺杂的锰离子甚微, 即使在 X 射线四圆衍射仪上, 也难以确定其占据的晶格位置。这是因为锰离子的定位是根据三维帕特森(Patterson)函数对 X 光衍射结果处理时, 要用最小二乘法进行拟合。微量掺杂的衍射效果, 可能被处理误差所掩盖。当然也有可能受仪器性能等条件限制。

在具有  $P4bm$  对称性的钨青铜结构中, 氧八面体共顶点连接, 阳离子有  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  和  $C$  五种位置可以填充。由 SBN 和 KLN 晶体结构的 X 光衍射数据解可知<sup>[5, 6]</sup>,  $A_1$  位置为 12 配位,  $A_2$  和  $C$  位置为 9 配位(虽然  $A_2$  位置周围有 15 个氧离子),  $B_1$  和  $B_2$  位置为 6 配位, 但这两个位置已被铌离子填满。在 KNSBN 样品中, 虽然  $A$  位仍有 1/12 的空位率, 但由于锰离子的半径很小, 对于本实验的样品, 锰是以 4 价的氧化物配比的, 已知氧配体的  $Mn^{4+}$  的半径为 54 pm, 根据晶体的培育经验, KNSBN:Mn 的结构具有较好的稳定性,  $Mn^{4+}$  填充到最小的晶格  $C$  空位更合适些。

在过渡金属掺杂的晶体中, 电子跃迁产生的可见光频率主要决定于过渡金属离子的  $d$  轨道状态及电子在该轨道上的分布。在 KNSBN 晶体中, 每个元胞包含 10 个铌氧八面体。按配位场理论, 属于点群  $O_h$  对称性的氧八面体排列, 使得氧离子间的相斥作用最小。铌离子的五重简并的  $4d$  轨道, 在氧八面体中被氧配位体的场分裂为一组稳定的三重简并的  $4d_{xy}$ 、 $4d_x$  和  $4d_y$  轨道及另一组不稳定的双重简并的  $4d_{z^2-y^2}$  和  $4d_z$  轨道, 且后者的轨道能量高于前者的。三重简并轨道的对称性为  $t_{2g}$ , 两重简并轨道的对称性为  $e_g$ 。在可见光范围内, 一方面  $d-d$  跃迁(即  $g-g$  跃迁)是宇称禁阻的。另一方面, 铌氧八面体有一个反演中心,  $t_{2g}$  和  $e_g$  对称性可能受到氧配位体的晶格振动的微扰, 亦即铌离子的电子波函数与氧晶格振动波函数相耦合, 从而产生  $d-d$  跃迁的弱允许。铌原子的电子构型为  $[Kr]4d^45s^1$  (K 和 Na 未有  $d$  轨道, Sr 和 Ba 的  $d$  轨道是饱和的内层轨道), 铌离子是以正 5 价满足化学计量,  $4d$  轨道上没有价电子, 所以纯净的 SBN 和 KNSBN 晶体都是无色透明的。图 1 的透过率曲线  $a$  也说明了这点。

锰离子掺杂后, 样品的透过率曲线发生了很大的变化。已知 4 价锰离子的电子构型为

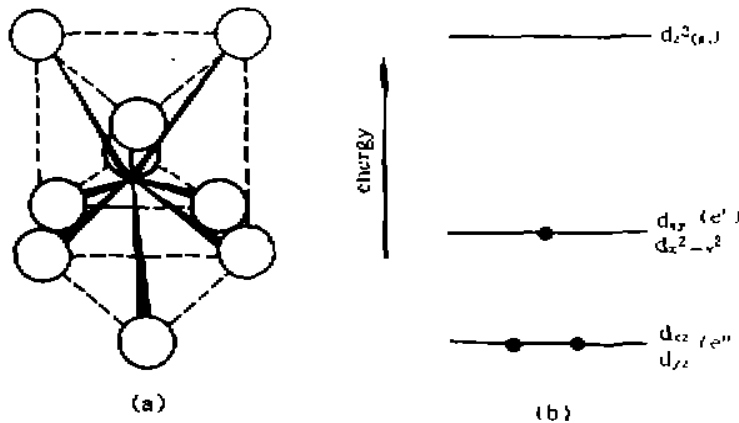


Fig. 3 (a) Nearest-neighbor oxygen atoms around Mn doped in C vacancy lattice site; (b) Splitting of 3d orbit of Mn

[Ar]  $3d^3$ , 如果  $Mn^{4+}$  占据了晶格 C 空位, 则由锰-氧 9 配体构型的对称元素可推知应具有  $D_{3h}$  点群对称性。按配位场理论及类似于对铈-氧 6 配体的讨论, 可知  $Mn^{4+}$  的 3d 轨道将分裂为 3 组, 轨道能量最低的一组为双重简并的  $3d_{xz}$  和  $3d_{yz}$  轨道, 对称性为  $e''$ , 且  $3d_{xz}$  和  $3d_{yz}$  轨道上各有一个 d 电子; 轨道能量次低的一组为双重简并的  $3d_{xy}$  和  $3d_{x^2-y^2}$  轨道, 对称性为  $e'$ , 只有一个 d 电子随机的分布于这两条轨道上。通常, 三个 d 电子的自旋方向是相同的。轨道能量最高的是  $3d_{3z^2}$ , 具有全对称性  $a_1$ , 轨道上没有 d 电子。如图 3 所示。

显然, 如果锰掺杂构成锰-氧 9 配体, 因无反演中心, 跃迁选律不受宇称对称性的限制, 所以 d-d 跃迁是完全允许的。可见, 有了这种模式的晶体能态结构, 就可以较好的说明材料的光折变特性。图 2 中显示出的吸收就是  $Mn^{4+}$  在晶体中形成的中间能态的反映, 这是形成空间电荷分布的基础。有了信号光束照射时, 就能产生合适的光激发跃迁, 形成一定的空间电荷分布, 产生内电场, 通过内电光效应调制晶体的折射率, 形成折射率光栅。从而在光折变晶体中, 有可能使耦合光束之间的能量转移存在着方向性, 表现为同一通光路经上光强透过率的明显方向性, 产生光学二极管效应。KNSBN:Mn 可能成为制作光学二极管的新型材料。

类似地, 如果  $Mn^{4+}$  占据了晶格  $A_1$  位, 则会构成锰-氧 12 配体, 其对称点群为  $D_{4h}$ 。这时,  $Mn^{4+}$  的 3d 轨道将分裂为 4 组, 再考虑到锰-氧 9 配体中 3d 轨道的分裂, 则此种填充方式将会有更多的中间能态出现, 但实验上只观测到一个中间能态, 这就证明了  $Mn^{4+}$  一般不会占据空间尺寸较大的  $A_1$  位和  $A_2$  位的。

## 4 结 语

SBN 晶格 A 位置的空位率是 1/6, KNSBN 样品中则是 1/12。A 位的空位率大, 晶体的无序性严重; A 位填满型, 要求信号强度大, 并且响应时间也难以满足要求。不掺杂阳离子, 不能形成中间能态; 掺杂离子浓度稍大, 则晶体 KNSBN:Mn 的结构不稳定。掺杂离子的浓度和填充的晶格位置、以及形成的中间能态状况是较重要的参数和条件。此外, 掺杂离子的 d 电子要有一定的数量, 从而在形成的中间能态上, 有足够的 d 电子满足空间电荷分布和光激发自由载流子的输运、复合速度的要求。目前, 理论上尚难做出确切的预计。只能给予定性的解释。

## 参 考 文 献

- [1] Y. H. Xu, H. C. Chen, L. E. Cross, Pyroelectric properties of the Ferroelectric single crystal series  $(K_xNa_{1-x})_{0.4}(Sr_yBa_{1-y})_{0.6}Nb_2O_6$ . *Ferroelectrics Lett.*, 1984, 2(6): 189~196
- [2] 许煜寰, 陈焕鑫, 铁电单晶  $(K_xNa_{1-x})_{0.4}(Sr_yBa_{1-y})_{0.6}Nb_2O_6$  的光学性质和线性电光效应. *物理学报*, 1985, 34(7): 978~982
- [3] 陈焕鑫, 陈福生, 宋永远等, 阳离子的电荷和半径对充满型钨青铜结构铌酸盐单晶生长和某些性质的影

响. 山东大学学报(自然科学版), 1986, 21(增刊): 52~59

- [4] 余卫尤, 李庆行, 余振新等. 掺锰的钾钠铌酸锶钡晶体中双光束诱导光学二极管效应. 物理学报, 1992, 41(2): 342~346
- [5] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. I. Barium Strontium Niobate  $Ba_{0.27}Sr_{0.73}Nb_2O_{6.78}$ . *J. Chem. Phys.*, 1968, 48(11): 5048~5057
- [6] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, J. L. Bernstein, Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. II. potassium lithium niobate  $K_{(1-x-y)}Li_{(1+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$ . *J. Chem. Phys.*, 1971, 54(6): 2355~2364

## The Energy State of $Mn^{4+}$ in Potassium Sodium Strontium Barium Niobate (KNSBN)

Xia Hairui\*      Chen Huanchu\*\*      Yang Zhaohe\*\*  
Hu Lianjun\*      Sun Peijiang\*

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

(Received 3 April 1995; revised 5 June 1995)

**Abstract** The transmissivities of photorefractive material KNSBN:Mn crystal have been measured, and its energy state structure is described. Based on the ligand field theory, mechanism and effect of the Mn ion on the photorefractive material KNSBN:Mn are discussed and the optical diode effect is explained from the point of view of microstructure.

**Key words** photorefractive crystals, transmissivities,  $d-d$  transition.