

铁电晶体铌酸钾锂的拉曼和 FT-IR 光谱*

万尤宝^{1,2)} 赵强¹⁾ 郭旭光¹⁾ 陈静¹⁾ 褚君浩¹⁾ Sang-Im Yoo²⁾

¹⁾中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083;

²⁾School of Material Science and Engineering, Seoul National University, Korea)

摘要 用提拉法生长了完整透明的铁电铌酸钾锂晶体. 利用 X-射线荧光光谱法测量分析了晶体的组成. 采用 X-射线测量了晶体的结构. 用结构完整、组分均匀, 尺寸为 $6 \times 6 \times 7 (a \times b \times c) \text{mm}^3$ 的晶体样品, 测量了晶体的拉曼光谱和红外折射光谱. 与其它钨青铜类晶体的晶格振动光谱进行比较, 铌酸钾锂晶体中对称弯曲振动模式 ν_5 在拉曼光谱中分裂为 3 个拉曼峰, 反对称伸缩振动模式 ν_3 和反对称弯曲振动模式 ν_4 在红外反射光谱中所对应的峰被加宽, ν_4 被轻微分裂. 这表明晶体中这位于 C 格位的 Li 离子对晶体中铌氧八面体的拉曼光谱和红外反射光谱有较大的影响.

关键词 铌酸钾锂晶体, 非线性光学, 拉曼光谱, 红外反射光谱.

RAMAN AND FT-IR SPECTRA OF FERROELECTRIC POTASSIUM LITHIUM NIOBATE CRYSTAL*

WAN You-Bao^{1,2)} ZHAO Qiang¹⁾ GUO Xu-Guang¹⁾ CHEN Jing¹⁾
CHU Jun-Hao¹⁾ Sang-Im Yoo²⁾

¹⁾National Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Science, Shanghai 100083, China;

²⁾School of Material Science and Engineering, Seoul National University, Korea)

Abstract Ferroelectric potassium lithium niobate crystals have been grown by using czochralski technique. The molecular formula of the crystal has been determined based on the Philips PW2400 X-ray fluorescent spectra. Homogeneous and crack free samples about $6 \times 6 \times 7 (a \times b \times c)$ were used to study the lattice vibration spectra using Raman and Infrared reflectivity spectroscopy. Compare with the lattice vibration spectra of other tungsten bronze (TB) type crystals, the symmetric bend vibration mode ν_5 was split into three Raman lines, and the antisymmetric stretch vibration mode ν_3 and antisymmetric bend vibration mode ν_4 were all broadened greatly. This shows that Li ions in the C sites in the potassium lithium niobate crystal do influence on the Raman and infrared reflectivity spectra of $[\text{NbO}_6]^{7-}$ octahedron greatly.

Key words potassium lithium crystal, nonlinear optics, Raman spectrum, infrared reflectivity spectrum.

引言

铌酸钾锂 ($\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}$, $0 < x < 0.5$, KLN) 晶体是一种钨青铜 (TB) 结构的铁电晶体, 在非线性光学方面有重要的应用. 它能在室温下实现对 790 ~ 920nm 半导体连续激光倍频, 且能够实现非临界 (90°) 相位匹配^[1]. 另外, 该晶体的物理化学性质稳定, 光损伤阈值较高, 铁电畴结构稳定, 光损耗因子小, 其理论二次谐波产生效率与 KNbO_3 晶体相近^[2]. 同时, 由于有优良的线性电光性质、双折射性

质和铁电、压电性质, 使得该晶体在声表面波、电光转换器件和压电器件等方面有广泛的应用前景.

虽然 KLN 晶体是一种性能优良的光功能材料, 但是由于该晶体结构复杂、在晶体生长后的降温过程中有顺电-铁电相变等原因, 使该晶体容易开裂. 同时, 该晶体是一种固溶体晶体, 由于晶体的各组分离子有效分凝系数不同, 在晶体生长过程中, 组分离子沿晶体的径向和轴向的浓度会有波动, 增加晶体的结构应力, 使晶体易于开裂, 同时使晶体的折射率不均匀, 影响晶体的电光和非线性光学性质. 近来

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号 69738020)

稿件收到日期 2002 - 06 - 13, 修改稿收到日期 2003 - 02 - 06

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 69738020)

Received 2002 - 06 - 13, revised 2003 - 02 - 06

表 1 KLN 晶体在第一 Brillouin 区 Γ 点的可约化表示
Table 1 The reducible representations for KLN crystal at Γ point

Seitz operator	$ 1[000] 0\rangle$	$ 2[001] 0\rangle$	$ 4+[001] 0\rangle$	$ 4-[001] 0\rangle$	$ m[100] T$ $(1/2, 1/2, 0)$	$ m[100] T$ $(1/2, 1/2, 0)$	$ m[110] T$ $(1/2, 1/2, 0)$	$ m[\bar{1}\bar{1}1] T$ $(1/2, 1/2, 0)$
Position	8d	24	0	0	0	0	0	0
and	4c	12	0	0	0	0	2	2
character	2b	6	-2	0	0	0	2	2
	2a	6	-2	2	2	0	0	0

有报道用微下拉法^[3]和激光加热基座法^[4]生长了纤维状 KLN 晶体. 这种晶体的组分离子在晶体中分布较均匀, 折射率均匀性较好, 但是晶体的尺寸较小, 在使用时有困难. 我们用改进的提拉法生长出较大尺寸完整的 KLN 晶体, 晶体有较好的光性均匀性^[5]. 本文报道了 KLN 晶体的红外反射光谱和拉曼光谱性质, 讨论了晶体中位于 C 格位 Li 离子对晶体晶格振动光谱的影响.

1 实验过程

将纯度为 99.99% 的 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 的固体粉末在空气中干燥后, 按照摩尔分数比为 30:26:44 称量, 充分混合后熔入铂金坩锅中, 在熔点附近恒温 4h, 用 a 轴方向的籽晶在拉速为 0.3mm/h、转速为 10r/min 的条件下生长出白色 KLN 晶体, 其尺寸为 $23.7 \times 7.9 \times 12.4$ ($a \times b \times c$) mm^3 , 并在 900°C 下退火 24h. 在室温下用 D/Max-rA X-射线衍射仪检测该晶体的结构, 并用 Philips PW2400 X-射线荧光光谱仪测量了晶体的组成. 结果表明该晶体组成为 $K_{29.7}Li_{19.26}Nb_{51.04}O_{15}$. 晶体经定向、切割、精细抛光后获得 $6 \times 6 \times 7mm^3$ 的样品, 用 J-Y U-100 拉曼光谱仪在室温下测量了晶体的拉曼光谱, 所用的光源是 $P = 100mW$ 、 $\lambda = 514.5nm$ 的 Ar 离子激光, 几何配置为直角散射. 用 NIC-20SX FT-IR 光谱仪测量了晶体的红外反射光谱.

2 结果及讨论

KLN 晶体室温下为完全填充的钨青铜矿型结构, P_{4bm} 空间群, 可用 $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$ 来表示, 一个晶胞中有 2 个 KLN 分子. 其第一 Brillouin 区 Γ 点的可约化表示见表 1.

根据群理论, 表 1 可简约为
 $8d: 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E,$
 $4c: 2A_1 + 1A_2 + 1B_1 + 2B_2 + 3E,$
 $2b: 1A_1 + 1B_2 + 2E,$
 $2a: 1A_1 + 1A_2 + 2E.$

表 2 是 KLN 晶胞中各原子占位情况^[6]:

表 2 KLN 晶体中各原子的位置情况
Table 2 The atomic positions in KLN crystal

Atom	Position	Lattice site
Nb(1)	2b	B_1
Nb(1)	8d	B_1
0.873K(1)/0.127Li	2a	A_1
0.989K(2)/0.011Li	4c	A_2
0.942Li/0.058Nb	4c	C
O(1)	8d	
O(2)	8d	
O(3)	4c	
O(4)	2b	
O(5)	8d	

由表 2, KLN 晶体的晶格振动不可约表示为

$$21A_1 + 16A_2 + 15B_1 + 20B_2 + 39E.$$

结合 4mm 点群特征标, 可得出 KLN 晶体的红外和拉曼振动光学声子模:

$\Gamma_{vib} = 20A_1(R, IR) + 15B_1(R) + 20B_2(R) + 38E(R, IR).$
 式中 R 代表拉曼振动活性, IR 代表红外振动活性. 因此, 在拉曼谱中峰数不会超过 131 个, 红外反射谱中谱带不会超过 58 个. 拉曼散射张量为

$$A_1(Z): \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \quad B_1: \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$B_2: \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad E(X): \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad E(Y): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}.$$

$[NbO_6]^{7-}$ 离子团在不考虑外界因数时是 O_h 八面体, 有 15 个振动自由度, 对应 6 个振动模 v_i , 可表示为

$$\Gamma'_{vib} = A_{1g}(R) + E_g(R) + 2T_{1u}(IR) + T_{2g}(R) + T_{2u}(inactive).$$

这里下脚标 g 和 u 表示对称和反对称振动. v_i 分别对应于上式, v_1, v_2 和 v_3 为伸缩振动, v_4, v_5 和 v_6 为弯曲振动模. 因此, KLN 晶体中有 3 个拉曼特征峰和 2 个红外反射特征峰属于 $[NbO_6]^{7-}$ 八面体. 由于 1 个 KLN 晶胞中有 10 个 $[NbO_6]^{7-}$ 八面体, 许多振动模能级简并, 因此在实际的拉曼和红外反射谱中峰的数目会大大少于由群理论获得的数目.

图 1 是室温下 KLN 晶体的 $X(YZ)Y$ 几何配置

拉曼光谱,波数范围为 $50 \sim 1000\text{cm}^{-1}$, 对应于对称类 A_1 , 包括沿 $[1\bar{1}0]$ 方向传播的正常横光学声子和非正常纵光学声子. 图 2 是室温下相应于对称类 E 的 $X(YZ)Y$ 几何配置的拉曼光谱. 由图 1 可以看出, 有 3 个峰属于 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体极化晶格振动的横/纵 (TO/LO) 光学声子模峰, 分别是 849cm^{-1} (ν_1), 652cm^{-1} (ν_2) 和 $92/118/138\text{cm}^{-1}$ (ν_3). 图 1(b) 中 ν_1 出现在 870cm^{-1} , ν_2 出现在 590cm^{-1} , 而 ν_3 出现在 $116/120/148\text{cm}^{-1}$. 与 SBN 晶体的拉曼光谱相比较^[7], 图 1 中 ν_1 和 ν_2 仅变宽没有分裂, 而 ν_3 发生了分裂. KLN 晶胞中相应于 B_1 和 B_2 格位上的 2 种 $[\text{Nb}_6\text{O}_6]^{7-}$ 八面体的畸变使谱带加宽并引起分裂. 由于位于 C 格位的 Li 离子与配体 O^{2-} 形成化学键, 对 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 的畸变有影响, 并对 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 价轨道上的简并群分子轨道的产生微扰. 随着 KLN 晶体中 Li 离子浓度的提高, 这种微扰效应将进一步加强, 可能会使离子团的外围电子云畸变程度加大, 从而在倍频时的光电交互作用中使光电效应加强, 提高晶体的非线性光学效率.

图 3 是 KLN 晶体在室温下的红外反射光谱, 晶体在 $200 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 波数范围内有特征峰 ν_3 (678cm^{-1}) 和 ν_4 (312cm^{-1}), 对应于沿 C 轴方向的 A_1 对称的偶极子. 由图中可以看出 ν_3 和 ν_4 均被大大加宽, 其中 ν_4 的影响更为明显, 有被分裂的迹象. 说明位于 C 格位的 Li 离子与 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 中 O^{2-} 配体形成的化学键对于 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 离子团的偶极子简振模式有较强的影响. 在 $900 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 范围内没有特征峰出现.

KLN 晶体具有复杂的结构, 其中 C 格位由于空间效应而不能被 Li 离子完全填充, 其填充浓度与晶体生长条件有关. 由于 Li 离子与晶体“活性”中心 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体中配体 O^{2-} 相邻, 直接对 $[\text{NbO}_6]^{7-}$

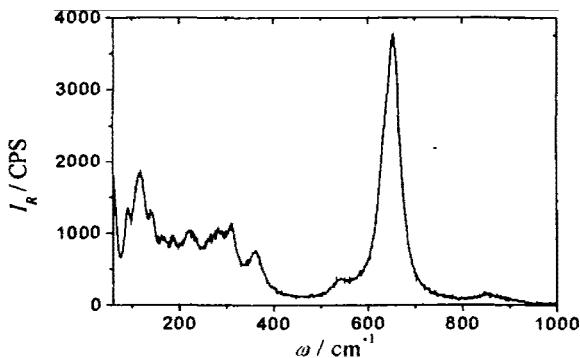


图 1 室温下 KLN 晶体的 $X(YZ)Y$ 几何配置 Raman 光谱
Fig. 1 Raman spectrum measured in the KLN crystal at RT

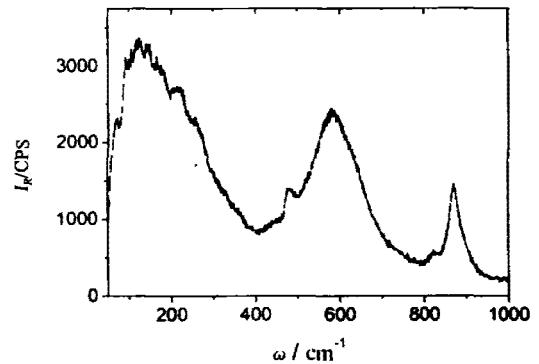


图 2 298K 时 $X(ZY)Z$ 散射几何对称类型 E 的 KLN 晶体拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum measured in the KLN crystal at 298K for the symmetry species E with the scattering geometry $X(ZY)Z$

八面体的位移产生的畸变和外层群分子轨道的分裂产生影响. $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体的位移畸变使晶体形成铁电畴, 而外层群分子轨道是晶体光电效应和光谱性质的主要来源. 因此晶体中 Li 离子浓度对晶体的性质有极大的影响. 晶体性质研究的结果也证实了这一推断: 对晶体的可见和近红外光谱的研究表明^[8], 高 Li 含量的熔体中生长出的 KLN 晶体在这一光波段中没有类似于由低 Li 含量的熔体生长出的晶体所具有的吸收峰; 晶体的二次谐波实验结果表明^[9], 并不是所有的 KLN 晶体均具有二次谐波效应, 只有晶体中 Li 含量达到一定浓度时, 晶体才能够对近红外激光倍频产生蓝绿激光输出, 晶体中 Li 含量越高, 倍频效率越大; 对不同 Li 含量的 KLN 晶体的群分子轨道理论研究结果表明^[10], 晶体中 Li 含量越高, 价带分子轨道简并度越小, 能带间隔越小. 因此, KLN 晶体中 Li 含量是晶体生长和性质研究的重要问题. 晶体的拉曼光谱和红外反射光谱清

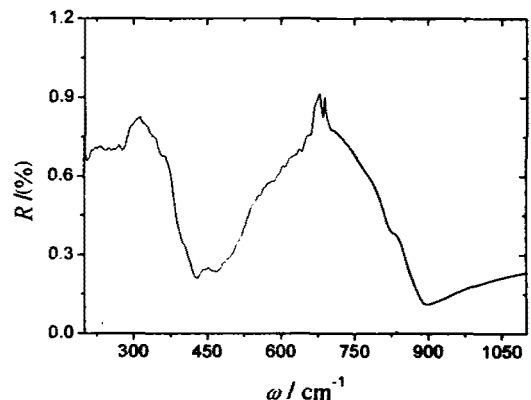


图 3 室温下 KLN 晶体傅里变换红外反射光谱
Fig. 3 FT-IR spectrum of KLN crystal at room temperature

楚地表明,晶体的光学声子行为与晶体的 Li—O 键密切相关. 晶体晶格振动光谱的性质与 Li 浓度的关系将作进一步研究.

3 结论

用提拉法生长了完整透明的 KLN 晶体. 测量了 KLN 晶体中 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 离子团的室温拉曼光谱和红外反射光谱. 晶体的拉曼光谱表明晶体在 $200 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 波段有 3 个特征峰, 红外反射光谱表明晶体在该波段有 2 个特征峰, 在 1000cm^{-1} 以上波段没有特征峰出现. 这与晶体空间群理论分析结果相一致. 拉曼光谱显示, 晶体 Li 离子对 ν_1 和 ν_2 伸缩振动模式没有产生明显影响, 但使对称弯曲振动模式 ν_3 发生分裂; 红外反射光谱表明, 反对称伸缩振动模式 ν_3 和反对称弯曲振动模式 ν_4 均被大大加宽. 说明晶体中 C 格位的 Li 离子对晶体光学声子模振动模式有影响.

REFERENCES

- [1] Ouwerkerk M. Potassium lithium niobate: a frequency doubler for (Al, Ga) as lasers. *Adv. Mat.*, 1991, **3**(7/8): 339—401
- [2] Reid J J E. Resonantly enhance, frequency doubling of an 820nm GaALAs diode laser in a potassium lithium niobate crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(1): 19—21
- [3] Roon D H, Ruddph P, Fukuda T. Morphological aspects of potassium lithium niobate crystals with acicular habit grown by the micro-pulling-down method. *Cryst. Growth*, 1994, **144**: 207—212
- [4] Ferriol M, Foulon G, Brenier A, et al. Laser heated pedestal growth of pure and Nd^{3+} -doped potassium lithium niobate single crystals. *Ferroelectrics*, 1997, **196**: 265—268
- [5] WAN You-Bao, XU Ke, XU Jun, et al. The distribution of compositional ions in nonlinear optical potassium lithium niobate crystal. *Chin. J. Lasers* (万尤宝, 徐科, 徐军, 等. 非线性光学晶体铌酸钾锂中组份离子分布. *中国激光*), 1999, **A26**(9): 837—840
- [6] Abrahams S C, Jaminson P B, Bernstein J L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structure III. Potassium lithium niobate $\text{K}_{(6-x-y)}\text{Li}_{(4+x)}\text{Nb}_{(10+y)}\text{O}_{30}$. *Chem. Phys.*, 1968, **48**(11): 5048—5057
- [7] XIA Hai-Rui, WANG Kai-Xuan, ZHAO Bi-Ying, et al. The Raman spectra of ferroelectric TB crystal SBN and KNSBN. *Acta Phys. Sin.* (夏海瑞, 王开宣, 赵必英, 等. 铁电铌青铜型晶体 SBN 和 KNSBN 的拉曼光谱. *物理学报*), 1996, **45**(2): 232—237
- [8] Wan Y B, Chu J H, Yu T Y, et al. Growth and characterization of ferroelectric potassium lithium niobate crystals. *Mat. Sci. Tech.*, 2001, **17**: 1—3
- [9] WAN You-Bao, CHU Jun-Hao, HUANG Fang-Peng, et al. Second harmonic generation of nonlinear potassium lithium niobate crystals. *Chin. J. Luminescence* (万尤宝, 褚君浩, 黄芳鹏, 等. 非线性光学晶体铌酸钾锂的二次谐波发生. *发光学报*), 2000, **21**(2): 129—133
- [10] Cheng W D, Chen J T, Huang J S, et al. Theoretical studies of the electric structures and linear, nonlinear optics of $\text{K}_{3-x}\text{Li}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ with $x=0$ and $x=1$. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **261**: 66—74