

文章编号:1001-9014(2005)05-0331-04

## 组分离子浓度对铁电铌酸钾锂晶体 Raman 光谱的影响

万尤宝<sup>1,2,4</sup>, 杨培志<sup>4</sup>, 吴宇容<sup>2</sup>, 袁国祥<sup>2</sup>, 李新曦<sup>3</sup>, Rong-Min Kang<sup>1</sup>

(1. School of Material Sciences and Engineering, Seoul National University, Korea;

2. 浙江省嘉兴学院, 浙江 嘉兴 314000; 3. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083;

4. 云南昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

**摘要:**测量了一批不同组分的铌酸钾锂晶体 Raman 光谱,发现晶体中位于 C 格位的 Li 离子浓度对晶体 Raman 光谱产生了强烈的影响:低 Li 含量晶体中 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体所对应的 3 个 Raman 特征光谱线没有发生峰分裂,在  $100 \sim 400\text{cm}^{-1}$  范围出现的小峰与 C 格位 Li 离子浓度相关;当晶体中 Li 离子浓度增加时,与  $\nu_5$  所对应的 Raman 峰在散射几何为 X(ZY)Z 对应的光谱中加宽, $\nu_2$  振动模式在两种散射几何中均出现分裂峰,并在  $100 \sim 400\text{cm}^{-1}$  范围出现小峰数量增多;当 Li 离子浓度接近晶体化学组分时,微扰进一步加强, $\nu_5$  所对应峰分裂成 3 个峰, $\nu_1$  和  $\nu_2$  振动模式发生部分分裂,在  $100 \sim 400\text{cm}^{-1}$  范围小峰更为突出.

**关键词:**铁电晶体;铌酸钾锂;振动模式;红外 Raman 振动光谱

**中图分类号:**04.08 **文献标识码:**A

## EFFECTS OF COMPOSITION IONIC CONCENTRATION ON THE RAMAN SPECTRA OF FERROELECTRIC POTASSIUM LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

WAN You-Bao<sup>1,2,4</sup>, YANG Pei-Zhi<sup>4</sup>, WU Yu-Rong<sup>2</sup>, YUAN Guo-Xiang<sup>2</sup>,  
LI Xin-Xi<sup>3</sup>, Rong-Min Kang<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Seoul National University, Korea;

2. Jia-Xin Institution of Zhe-Jiang Province, Jiaxin, 314000, China;

3. Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai 100083, China;

4. Kung-Ming Institute of Physics, Kungming 650233, China)

**Abstract:** Raman spectra of a batch of potassium lithium niobate (KLN) crystals with different compositions were investigated. The analysis results show the striking effects of Li content on these Raman peaks. For the KLN sample with small Li content, the three character peaks belong to  $[\text{NbO}_6]^{7-}$   $O_h$  octahedron show simple peak, and the weak peaks in the wavelength range of  $100 \sim 400 \text{cm}^{-1}$  are regarded to relate to the Li ions in C lattice. With the raise of Li content in crystal, the peaks belong to  $\nu_2$  mode are partly split, and the peak belongs to  $\nu_5$  mode is broadened in the spectrum corresponding to scattering geometry X(ZY)Z. When the Li content approaches to chemical composition, the peaks belong to  $\nu_5$  mode are split, the peaks belong to  $\nu_1$  mode and  $\nu_2$  mode are partly split too.

**Key words:** ferroelectric crystal; potassium lithium niobate; vibration mode; infrared Raman vibration spectra

### 引言

铁电材料是一类有重要应用的功能材料<sup>[1-5]</sup>,铁电铌酸钾锂( $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}$ ,  $0 < x < 0.5$ ; KLN)晶体有非常优良的非线性光学性质,在声表面波、光电转换器件、压电器件、光通信和光存储等方面有广泛

的应用前景.该晶体相图表明晶体中 Li 含量较高时,晶体为铁电相, Li 含量达到化学比时,晶体发生相变,产生新相<sup>[5]</sup>.我们曾在不同配比的熔体中生长了一系列组分的完整晶体,发现晶体组分对晶体非线性光学性质有强烈的影响<sup>[3]</sup>.但是对这种影响的本质原因还缺乏了解.为此我们研究了一种组分

收稿日期:2005-03-22,修回日期:2005-06-29

Received date: 2005-03-22, revised date: 2005-06-29

基金项目:大韩材料基金资助项目(B20025671)和大韩博士后基金资助项目(BK212002432);嘉兴市重点项目(SA0291);973 重点项目(8921203)

作者简介:万尤宝(1970-),男,湖北武汉人,博士后,从事光电子材料制备与表征研究.

的晶体的晶格振动光谱<sup>[6]</sup>,发现晶体组分变化对晶体非线性晶格振动产生了影响,这种变化应该是导致晶体非线性性质变化的重要原因.本文报道了一组不同组分的 KLN 晶体 Raman 振动光谱特征研究的结果.

## 1 实验过程

一组组分分别为  $K_{30}Li_{17.82}Nb_{52.18}O_{15}$ ,  $K_{29.97}Li_{17.86}Nb_{52.17}O_{15}$  和  $K_{29.7}Li_{19.26}Nb_{51.04}O_{15}$  的完整 KLN 晶体经定向、切割、精细抛光后获得  $6 \times 6 \times 7 \text{mm}^3$  的样品,用 J-Y U-100 Raman 光谱仪在室温下测量了晶体的 Raman 光谱,所用的光源为 100 mW、波长为 514.5 nm 的氩离子激光,几何配置为直角散射.

## 2 结果和讨论

铁电 KLN 晶体室温下为 P4bm 空间群,可用  $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$  来表示,一个晶胞中有两个 KLN 化学式.  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  离子团构成  $O_h$  八面体,有 15 个振动自由度,对应 6 个振动模  $\nu_i$ ,属于  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体 3 个 Raman 特征峰和两个红外反射特征峰可表示为:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g}(R) + E_g(R) + 2T_{1u}(IR) + T_{2g}(R) + T_{2u}(\text{inactive}), \quad (1)$$

这里下脚标  $g$  和  $u$  表示对称和反对称振动.  $\nu_i$  分别对应于上式,  $\nu_1, \nu_2$  和  $\nu_3$  为伸缩振动模,  $\nu_4, \nu_5$  和  $\nu_6$  为弯曲振动模,有 3 个红外 Raman 峰分别对应于  $\nu_1, \nu_2$  和  $\nu_3$ ,两个红外反射峰分别对应于  $\nu_3$  和  $\nu_4$ . KLN 晶体的非线性晶格振动模式相对应的散射几何为  $X(YZ)Y$  和  $X(ZY)Z$ .

图 1 是室温下上述 3 种组分的 KLN 晶体  $X(YZ)Y$  散射几何的 Raman 光谱,分别对应  $a, b$  和  $c$  3 条光谱线<sup>[6]</sup>. 谱线  $a$  中有 3 个特征光谱峰为 849 ( $\nu_1$ ), 652 ( $\nu_2$ ) 和  $118 \text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 在  $162/184 \text{cm}^{-1}$  出现的两个弱小峰,是 Li 离子对  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体晶格振动产生微扰而形成的. 谱线  $b$  出现 3 个特征峰分别是 849 ( $\nu_1$ ), 652 ( $\nu_2$ ) 和  $118 \text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 在  $162/184/218/346/540 \text{cm}^{-1}$  出现弱峰,在  $271 \sim 316 \text{cm}^{-1}$  出现弱的宽峰,这些小峰的出现均与 Li 离子对  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体晶格振动产生微扰相关. 谱线  $c$  的 3 个主要特征峰分别是 849 ( $\nu_1$ ), 652 ( $\nu_2$ ) 和  $92/118/138 \text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 同时在  $162/184/218/256/281/310/358/540 \text{cm}^{-1}$  出现 Li 离子对  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体晶格振动微扰产生的特征峰. 在  $1000 \sim 2000 \text{cm}^{-1}$

没有特征峰出现.

图 2 是散射几何为  $X(ZY)Z$  的 Raman 振动光谱<sup>[6]</sup>. 谱线  $d, e$  和  $f$  分别对应于上述组分的晶体. 谱线  $d$  的 3 个 Raman 特征峰分别为 870 ( $\nu_1$ ), 590 ( $\nu_2$ ) 和  $120 \text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). 谱线  $e$  在 870 ( $\nu_1$ ), 590 ( $\nu_2$ ) 和  $120 \text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) 出现 3 个特征峰,但是  $\nu_3$  所对应的峰相对被拉宽,在  $202/260 \text{cm}^{-1}$  出现 Li 离子微扰所产生的特征峰. 谱线  $f$  的 3 个主峰为 870 ( $\nu_1$ ), 590 ( $\nu_2$ ) 和  $116/120/148 \text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 并在  $170/220 \text{cm}^{-1}$  出现 Li 离子微扰产生的特征峰.

从上面分件可知,在两个与晶体非线性晶格振动密切相关的散射几何所对应的 Raman 光谱中,3 个 Raman 活性振动模式所对应峰的情况为:谱线  $a$  和  $d$  中 3 个特征峰均为简洁的光谱峰;在图 1 中谱线  $b$  3 个特征峰均也为简单峰,但是在图 2 谱线  $e$  中,  $\nu_3$  所对应的峰相对较宽,有分裂的迹象,  $\nu_2$  所对

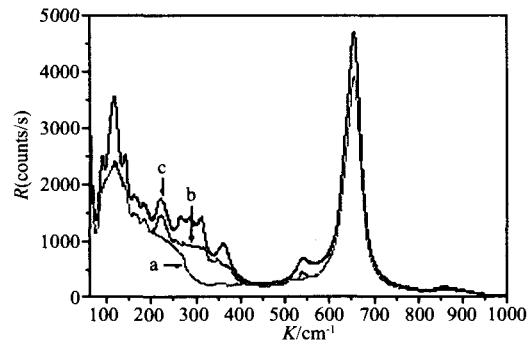


图 1 室温下 KLN 晶体的  $X(YZ)Y$  几何配置 Raman 光谱

Fig. 1 Raman spectrum measured in the KLN crystal at 298 K for the symmetry species  $A_1$  with the scattering geometry  $X(ZZ)Y$ .

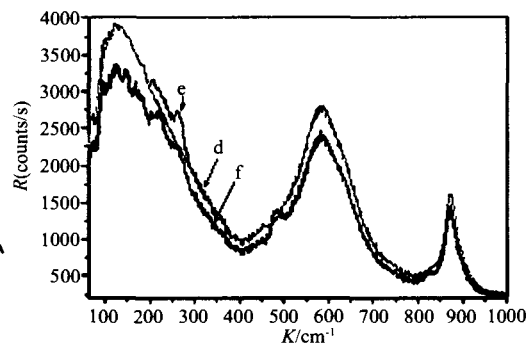


图 2 298 时  $X(ZY)Z$  散射几何对称类型 E 的 KLN 晶体 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectrum measured in the KLN crystal at 298 K for the symmetry

应的峰低波数边出现弱峰( $540\text{cm}^{-1}$ ),它与 $\nu_2$ 峰接近,可以归因于 Li 含量提高、Li 离子微扰的加强,导致 $\nu_2$ 峰分裂所产生的;在图 2 中谱线  $f$  的 $\nu_1$ 峰低波数边出现小的弱峰,可归因于 Li 离子强烈的影响导致 $\nu_1$ 峰分裂产生的; $\nu_2$ 所对应的峰在两种散射几何中低波数边出现弱峰,更为明显的是 $\nu_5$ 所对应的峰在图 2 中有分裂的迹象,在图 1 中该峰明显地被分裂成 3 个峰.这些清楚地显示出 Li 含量变化带来的强烈影响.

式(1)表明, $\nu_1$ 对应的 $A_{1g}$ 能级为无简并能级,八面体发生畸变程度不太大时, $A_{1g}$ 能级不会分裂,如同谱线  $a$  和  $d$  以及  $b$  和  $e$  所表现的单一峰一样.但是八面体严重畸变时,外界强烈的干扰也会使象 $A_1$ 这样简单的能带被微扰导致部分分裂,正如图 2 中  $f$  线所显示的情况那样,在光谱中表现出微扰峰.因此,可以这样认为,在高 Li 含量的 KLN 晶体中, Li 离子含量的增加接近极限,对晶体 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体晶格振动产生了强烈的微扰,这种影响程度如此之大,导致象 $A_1$ 这样的简单能带的分裂,散射几何  $X(ZY)Z$  所对应的晶格振动模式对应的峰出现分裂峰.因此随着 Li 含量的增加, Li 离子对 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体晶格振动微扰程度加大.

$\nu_2$ 对应的 $E_g$ 能级简并度为 2,在低 Li 含量的 KLN 晶体中表现为单一峰;在较高 Li 含量的晶体中,散射几何为  $X(ZY)Z$  所对应的振动模式为单一峰,但是散射几何  $X(YZ)Y$  所对应的峰出现分裂峰;在高 Li 含量的晶体中,两种振动模式均被微扰,出现分裂峰.

$\nu_5$ 对应的 $T_{2g}$ 能级简并度为 3, Li 离子浓度的提高产生的影响更为明显.在低 Li 含量的 KLN 晶体中, $\nu_5$ 对应峰为简单的峰;在较高 Li 含量的谱线中,散射几何  $X(YZ)Y$  所对应方向的峰没有发生变化,但是散射几何为  $X(ZY)Z$  所对应方向的峰被加宽;而在高 Li 含量的晶体中, $T_{2g}$ 能级被完全分裂,表现出 3 个峰,在图 1 中尤其明显.

图中在  $150 \sim 400\text{cm}^{-1}$  范围出现被归因为与 Li 离子相关联的一系列峰,峰的数目随 Li 离子含量增加而增多,可以认为是 Li 离子影响程度加强而产生的,影响情况与上述 3 个主要振动模式分析的结果相一致.

我们曾对高 Li 含量 KLN 晶体的晶格振动光谱包括 Raman 光谱进行了研究<sup>[6]</sup>,发现 Li 含量对晶体 Raman 活性的 $\nu_5$ 振动模式及红外活性 $\nu_3$ 和 $\nu_4$ 振动模式产生的重大影响,根据 $540\text{cm}^{-1}$ 峰较弱这

一事实,给出“Li 离子含量的提高对 $\nu_1$ 和 $\nu_2$ 所对应的振动模式没有产生明显影响”的结论.在这里经过多组数据对比发现,不是所有组分的 KLN 晶体在相同条件下测量的 Raman 峰均有这个峰,峰的出现与晶体中 Li 含量的变化情况密切相关,也与测量采用的散射几何有一定关系,说明这些小峰的出现不是因测量引起的 Stocks 峰.这些峰的出现应该归结为晶体成份变化引起晶体结构变化产生的结果.八面体严重的畸变能够对没有简并度的能级产生微扰,并导致出现部分分裂峰,这种现象在八面体中是极少见的.这些个发现是对文献[6]结论的重要补充.

上述结果表明:Li 离子含量的增加对 KLN 晶体的非线性晶格振动模式产生强烈影响.低 Li 含量晶体 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体没有发生畸变,谱图为 3 个简洁的主峰,但是在低波数出现与 Li 离子有关的特征峰,显示 C 格位有 Li 离子存在.随着 Li 含量提高,为容纳更多 Li 离子,晶胞内调整空间分布情况, $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体发生畸变,一些简并能级被微扰甚至分裂, $150 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围与 C 格位 Li 离子相关的弱峰也增多.随着 Li 含量的进一步增加,晶体中 Li 含量接近极限, $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体进一步畸变,导致简并的能级分裂程度加大,没有简并度的能级也被微扰,产生分裂峰.如果进一步使晶体 Li 含量增加,达到化学比,晶体将发生相变,进入顺电相<sup>[5]</sup>.

KLN 晶体中 C 格位空间小,6 个最近邻的氧原子形成三棱柱, Li 离子位于棱柱中心,平均 Li-O 距离为  $0.2542\text{nm}$ ,由于空间效应的关系, Li 离子进入 C 格位较困难,不能按照化学计量比完全填充. Li 离子含量的提高,压迫 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体发生畸变,导致晶体的性质发生变化<sup>[7]</sup>.因此,晶体中 Li 离子浓度的变化是晶体性质发生变化的根本原因.

KLN 晶体具有复杂的结构,其 C 格位 Li 离子与晶体“活性”中心 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体中配体 $\text{O}^{2-}$ 相邻,直接对 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体的位移产生的畸变和外层群分子轨道产生影响,从而极大地影响晶体性质.晶体的 Raman 光谱清楚地表明,晶体中 Li 离子含量的变化对晶体中非线性晶格振动的声学声子行为产生巨大影响.这些振动模式是晶体的非线性晶格振动模式,预示着 Li 含量的提高必会给晶体非线性光学性质带来影响.这种推断被晶体倍频实验结果所证实<sup>[3]</sup>,晶体的二次谐波实验结果表明<sup>[3]</sup>,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. 因此, Li 含量的提高导致  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体的畸变, 晶体非线性晶格振动能级发生分裂, 是导致晶体非线性光学性质变化的重要原因.

### 3 结论

测量了一批组分不同的 KLN 晶体室温 Raman 光谱. 发现晶体  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体离子团的 Raman 光谱的 3 个本征特征峰的特征与晶体组分密切相关, 低 Li 含量的晶体 3 个简洁的特征峰清楚地表明晶体中  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体没有发生畸变, 晶体 Li 含量的提高引起的  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体畸变程度的加大使特征峰逐渐加宽甚至分裂, Li 含量接近化学比时, 影响程度是如此之大, 导致  $\nu_5$  对应的特征峰完全分裂, 表明  $T_{2g}$  三重简并能级完全分裂, 而且单重简并的  $A_1$  能级也发生部分分裂现象, 这种现象的出现是少见的, 表明  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体离子团的畸变达到很高的程度, 接近晶体结构所能容纳的极限. 这一推断与晶体相图得出的结论和晶体的二次谐波实验结论相一致. 同时这些发现连同  $\nu_2$  对应特征峰的变化现象的发现, 对文献[6]的结论作了重要补充.

### REFERENCES

- [1] Ouwerkerk M. Potassium lithium niobate: a frequency doub-

- ler for (Al,Ga)As lasers [J]. *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 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62(1): 19—21.
- [3] WAN You-Bao, CHENG Jing, CHU Jun-Hao, et al. The growth and study of frequency-doubling properties of ferroelectric potassium lithium niobate crystal [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (万尤宝, 陈静, 褚君浩, 等, 铁电铌酸钾锂晶体的生长和倍频性质研究. *红外与毫米波学报*), 2001, 20(2): 143—147.
- [4] LI Xin-Yi, LAI Zhen-Quan, WANG Gen-Shui, et al. Influence of deposition power on the composition, structure and properties of pzt thin films prepared by rfsputtering [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李新曦, 赖珍荃, 王根水, 等, 溅射沉积功率对 PZT 薄膜的组分、结构和性能的影响. *红外与毫米波学报*), 2004, 23(4): 313—316.
- [5] Scott B A, Giess E A, Olson B L, et al. The tungsten bronze field in the system  $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  [J]. *Mat Res Bull.* 1970, 5: 47—55.
- [6] WAN You-Bao, ZHAO Qiang, GUO Yu-Xian, et al. The raman and FT-IR spectra of ferroelectric potassium lithium niobate crystal [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (万尤宝, 赵强, 郭玉宪, 等, 铁电铌酸钾锂晶体的 Raman 和 FT-IR 光谱. *红外与毫米波学报*), 2003, 22(5): 361—364.
- [7] Abrahams S C, Jaminson P B, Bernstein J L. Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structure. III. Potassium lithium niobate  $\text{K}(6-x-y)\text{Li}(4+x)\text{Nb}(10+y)\text{O}_{30}$  [J]. *Chem. Phys.*, 1968, 48(11): 5048—5057.

(上接第 330 页)

表 1 表明, 解析解和数值计算结果基本一致, 说明本文的建模方法是可行的. 基于 Maxwell-Wagner 等效原理建立的式(18)是一近似计算模型, 其计算精度和细胞的浓度成反比. 在细胞的电磁场生物效应的实验和应用研究中, 由于细胞浓度的取值通常为  $10^4 - 10^8$  个/mL 细胞, 对应的细胞体积占有率  $f$  均小于 0.5, 因此计算模型式(18)对实验具有指导意义.

需要说明的是, 当外加电场频率超过 100GHz 时, 由于外场的波长和细胞的尺寸可比拟, 建模时不能忽略磁场对细胞生物效应的影响, 应通过电动力学或量子电动力学的方法另外建立悬液中细胞膜电压的计算模型<sup>[5]</sup>.

### REFERENCES

- [1] Kotnic T, Miklavcic D. Second-order model of membrane electric field induced by alternating external electric field [J]. *IEEE Transactions On Biomedical Engineering*, 2000, 47(8): 1074—1081.
- [2] Palin M, Damijan M. Effective conductivity of cell suspensions [J]. *IEEE Transaction On Biomedical Engineering*, 2002, 49(1): 77—80.
- [3] Raicu V, Saibara T, Enzan H, et al. Dielectric properties of rat liver in vivo: analysis by modeling hepatocytes in the tissue architecture [J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1998, 47: 333—342.
- [4] Pavlin M, Pavselj N, Miklavcic D. Dependence of induced transmembrane potential on cell density, arrangement, and cell position inside a cell system [J]. *IEEE Transactions On Biomedical Engineering*, 2002, 49(6): 605—612.
- [5] Bi S W. Interaction between quantization of radiation field and matter [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (毕思文. 辐射场的量子化与物质相互作用. *红外与毫米波学报*), 2003, 22(1): 92—96.