

研究和技术简报

室温下不同色心浓度 SrTiO_3 单晶的 Raman 谱

周佩珍 杨文煌 李从周

(中国科学院物理研究所)

1983年8月17日收到

摘 要

实验测量了三块不同颜色 SrTiO_3 单晶的 Raman 谱。室温下 SrTiO_3 单晶的 Raman 效应是二级过程, 不同颜色样品的 Raman 频移相似, 只是散射强度有差别。由霍耳效应测量和光电子谱测量得出, 样品的色心由氧空位造成, 氧空位起施立作用。

一、引 言

SrTiO_3 在室温下是一种理想的钙钛矿晶体, 具有立方对称性。在 $T = 110\text{K}$ 时, 发生结构相变, 由立方结构变成四方结构^[1]。小群论选择定则得知, 在室温下 SrTiO_3 的 Raman 散射中, 某些模式是禁戒的, 但是由于晶体内部所存在的固有杂质以及在生长过程中所产生的应力, 使晶格产生应变。这种杂质缺陷的无规分布足以使大量的单胞对称性变低, 在某些温度下, 使得从群论选择定则中得出的原来在 Raman 散射中禁戒的模式, 现在变得有活性了^[2]。

杂质、缺陷(包括氧空位)对 SrTiO_3 单晶的介电特性和晶格动力学有很大影响, 也影响结构相变的转变温度。本文就氧空位对于 SrTiO_3 单晶室温 Raman 散射的影响进行初步探讨。

二、实 验

所用的样品是用下籽晶慢冷法生长成的 SrTiO_3 单晶^[3], 由本组制备提供。按颜色不同, 把样品分为深、中、浅色三种, 定浅色为样品一, 中色为样品二, 深色为样品三。样品经定向后按晶轴切割成矩形, 六个表面被抛光。使用 JY-T800 型 Raman 谱仪, 光栅扫描范围从 1100cm^{-1} — 20cm^{-1} , 扫描速度 $100\text{cm}^{-1}/\text{min}$, 光源用 Ar^+ 离子激光器, 其输出功率 600mW , 输出波长 $5145\text{\AA}$ 。实验采用直角散射, 对每一种样品均采用 $X(YX)Y$ 、 $X(YZ)Y$ 两种配置。

三、结 果

三块样品的 Raman-Stokes 散射谱示于图 1。

可以看到, 这些谱都是连续的, 而且在 60cm^{-1} 附近, 在 230cm^{-1} 、 300cm^{-1} 、 350cm^{-1} 附近

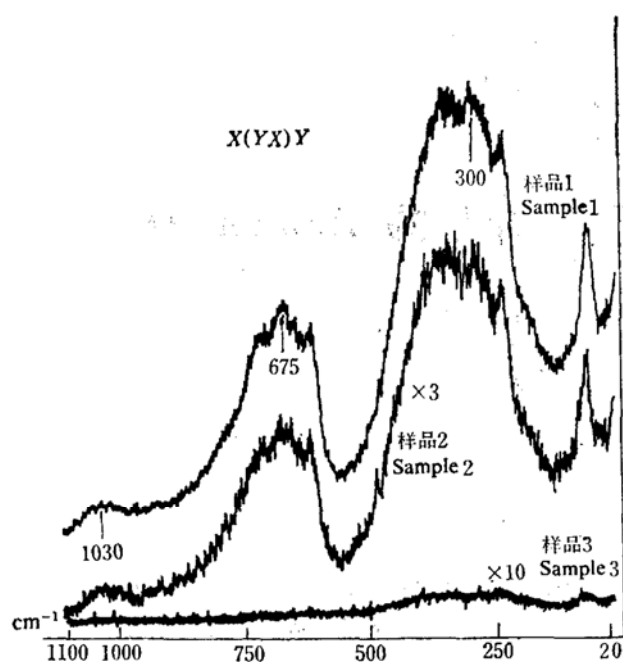
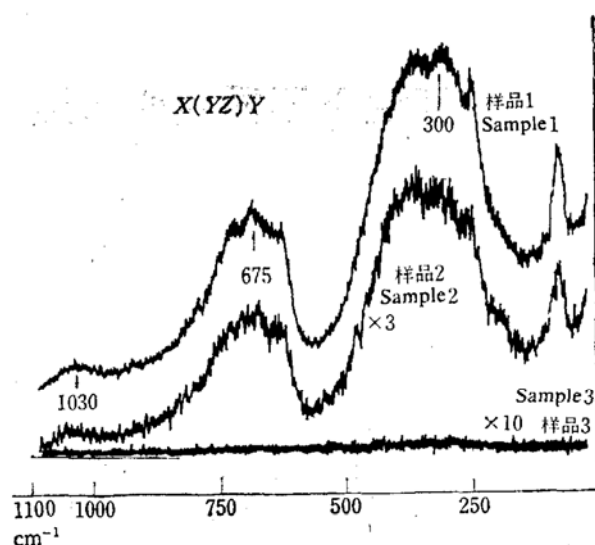
(a) $X(YX)Y$ 配置时三种样品的 Raman 谱The Raman spectra of three samples with $X(YX)Y$ geometrical arrangement(b) $X(YZ)Y$ 配置时三种样品的 Raman 谱The Raman spectra of three samples with $X(YZ)Y$ geometrical arrangement

图 1 在同种配置下不同样品的 Raman-Stokes 谱

The Raman-Stokes spectra of different samples with the same geometrical arrangement

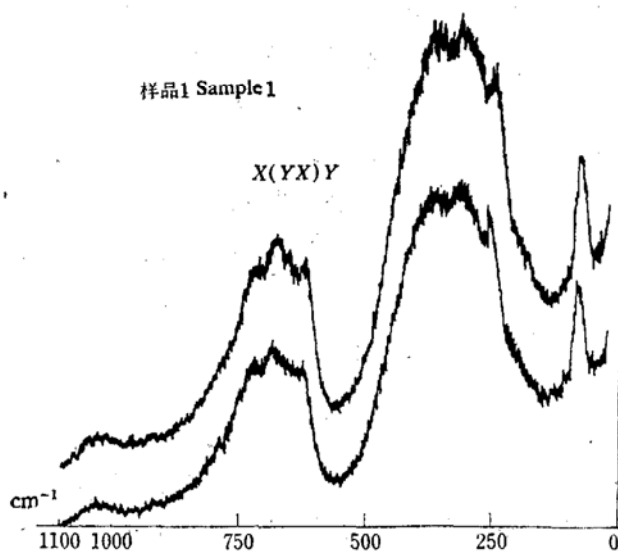
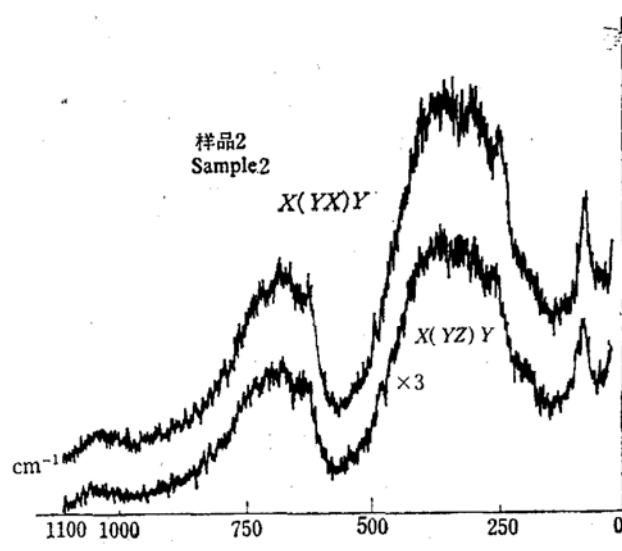
(a) 样品一在 $X(YX)Y$ 、 $X(YZ)Y$ 配置下的 Raman 谱下曲线为 $X(YZ)Y \times 3$ The Raman spectra of sample 1 with $X(YX)Y$ and $X(YZ)Y$ geometrical arrangements(b) 样品二在 $X(YX)Y$ 、 $X(YZ)Y$ 配置下的 Raman 谱The Raman spectra of sample 2 with $X(YX)Y$ and $X(YZ)Y$ geometrical arrangements

图 2 同种样品不同配置的 Raman-Stokes 谱

The Raman Stokes spectra of the same sample with different geometrical arrangements

和在 620cm^{-1} 、 675cm^{-1} 、 725cm^{-1} 、 1030cm^{-1} 附近均出现峰,其中以 230cm^{-1} — 350cm^{-1} 这组峰

最强, 620cm^{-1} — 725cm^{-1} 这组峰次强, 1030cm^{-1} 这个峰最弱. 使用同一种配置, 散射强度以浅色样品为最大, 深色样品的散射峰已测不出.

图 2 重新画出同种样品在使用不同实验配置时, 其散射谱的比较. 说明不同的散射配置所给出的 Raman 谱具有相似的形状, 只是强度有所差别.

图 3 示出了样品一与样品二在 $X(YX)Y$ 散射配置下的全 Raman 谱.

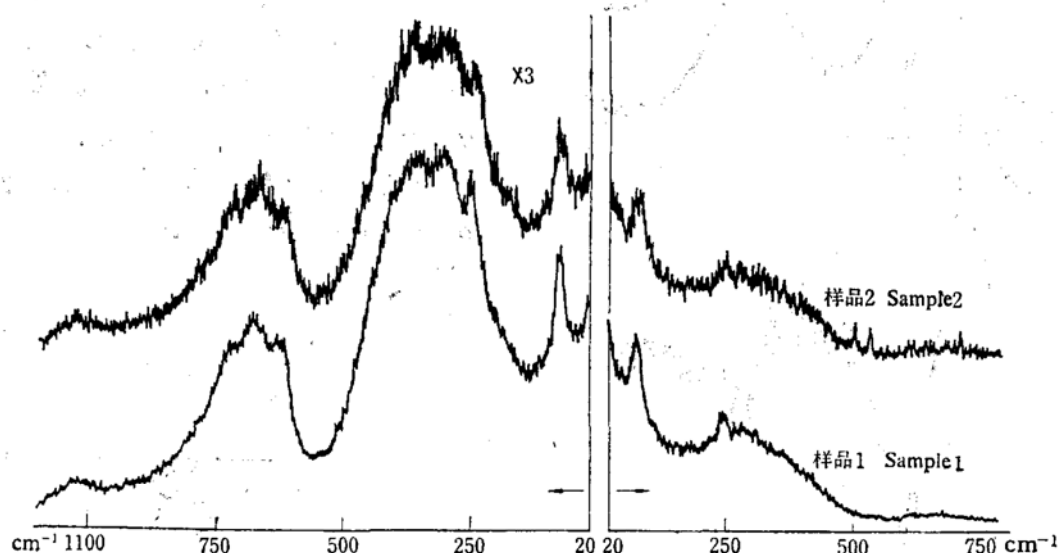


图 3 样品一, 样品二在 $X(YX)Y$ 配置下的 Stokes 和 Anti-Stokes 谱

The Stokes and Anti-Stokes spectra of sample 1 and sample 2 with $X(YX)Y$ geometrical arrangement

在不同的真空度下高温还原过的 SrTiO_3 由霍耳效应测量得到的载流子浓度与电阻率列于表 1.

表 1 样品的颜色与载流子浓度的关系

The relationship between samples' color and carriers concentration

真空度 Vacuity	颜色 Color	载流子浓度 Carriers' concentration	电阻率 Resistivity
10^{-6}torr	褐色 Brown	$N = 7.50 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$	$0.0789\Omega\text{-cm}$
10^{-4}torr	灰 Grey	$N = 4.55 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$	$0.1012\Omega\text{-cm}$
10^{-2}torr	浅灰 Grey light	测不出	电阻 $R > 10^{12}\Omega$

样品内 $\text{Ti } 2P$ 能级的光电子谱示于图 4. 曲线 a 和 b 分别表示在 10^{-6}torr 和 10^{-4}torr 真空度下高温还原样品的 $\text{Ti } 2P$ 能级光电子谱. 曲线 c 表示曲线 a 与曲线 b 的差谱. 正峰表示 $\text{Ti}^{3+} 2P_{3/2}$ 发射的增加.

四、讨 论

SrTiO_3 在室温下是一种理想的立方钙钛矿结构, 具有空间群 $Pm3m(O_h')$. 在单胞内, 每个原子位于反转对称的位置. 由群论分析得知, 室温下 SrTiO_3 所有的一级 Raman 模式全是禁戒的, 它的 Raman 谱整个是二级的. 二级 Raman 效应是在散射中涉及二个声子的过程^[4]. 其

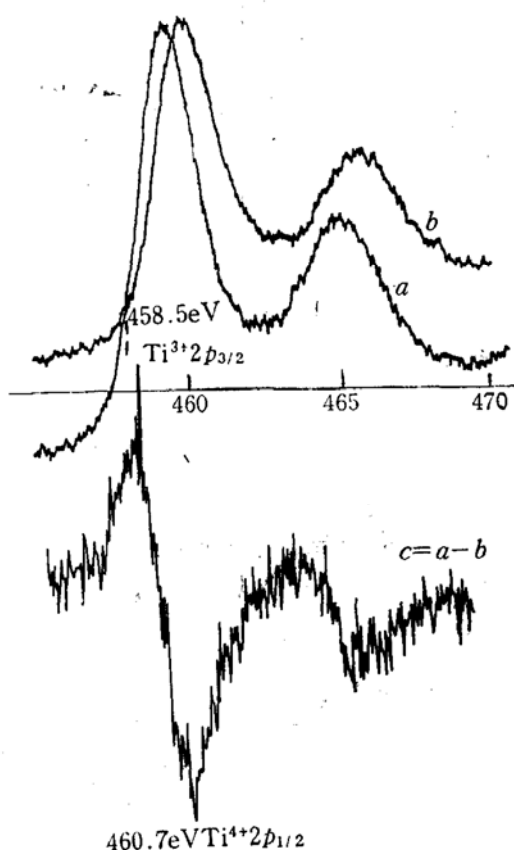


图4 样品的 Ti 2P 能级光电子谱, 横坐标为 eV
a 在 10^{-6} torr 下高温还原 SrTiO_3 的 Ti 2P 光电子谱,
b 在 10^{-4} torr 下高温还原 SrTiO_3 的 Ti 2P, 光电子谱
c 曲线 a 与曲线 b 的差谱

Ti2P XPS of sample
curve a Ti 2P XPS of SrTiO_3 reduced at 10^{-6} torr,
curve b Ti 2P XPS of SrTiO_3 reduced at 10^{-4} torr,
curve c The differential spectrum between curve a
and curve b

密度选择规则的不同而引起的. 一级 Raman 所涉及的声子则只能起源于近布里渊区的中心处. 所以 Raman 谱是由分立线组成. 沿用 Nilsen 和 Skinner^[5] 对室温下 SrTiO_3 二级 Raman 带所做的分析结果, 我们实验的 Raman 带是由相应的光学模式与声学模式的高次模式、附加结合带以及差分结合带所组成的.

图1表示同种配置下不同样品的散射谱, 室温下缺陷浓度不同的样品, 它们散射谱的差别主要反映在谱的强度上, 至于谱的细结构变化要在低温下才能反映出来.

在直角散射情况, 由球形对称散射中心所引起的散射是全偏振的, 由非球形对称散射中心所引起的散射仅是部分偏振的. 因此偏离球形对称的散射中心会引起散射的退偏振. 从图2(a)与(b)可以看出, 同种样品采用不同的实验配置, 其散射强度差别不很大, 这反映了本实验所用的晶体存在退偏振现象. 这种退偏振现象是由于晶体内部的缺陷造成的, 样品内缺陷多, 晶体的应变就大, 散射光束的退偏振也就厉害.

表1显示了样品的颜色与载流子浓度的关系. 由于是在不同的真空度下还原样品, 氧的

Stokes 频移或者相应于同一振动支二个声子的产生的散射过程, 或者相应于不同振动支二个声子的产生的非谐耦合过程, 或者相应于一个声子的产生和另一个低能声子的熄灭的散射过程. 反 Stokes 频移则相应于二个声子熄灭或一个声子熄灭, 另一个低能声子产生的散射过程. 二级 Raman 散射过程的动量守恒条件为 $\mathbf{K}_s = \mathbf{K}_0 \pm \mathbf{q}_i \pm \mathbf{q}_{j'}$. 如图5所示, $\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_{j'}$ 是二个声子的波矢. 因为 $\mathbf{k}_s \approx \mathbf{k}_0$, 所以 $\mathbf{q}_i \pm \mathbf{q}_{j'} \approx 0$, $\mathbf{q}_i \approx -\mathbf{q}_{j'}$, $|\mathbf{q}_i| = |\mathbf{q}_{j'}|$.

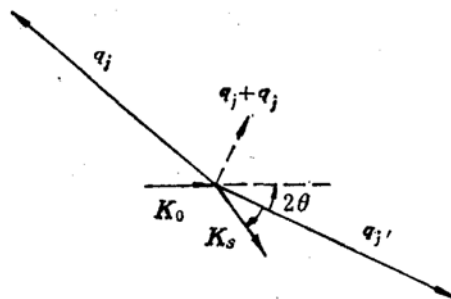


图5 二级 Raman 散射过程的动量守恒条件
The momentum conservation condition for second order Raman scattering process

可见, 声子可以起始于布里渊区中的任何处, 动量守恒不受限制, 故二级 Raman 谱应是连续的. 图3所示的样品的全 Raman 谱是连续的, 谱内的峰和谷是由于布里渊区内, 一些个别特殊点处的结合态

损耗不同,由此造成的氧空位作为成对荷电的施主而起作用^[6]。曾对样品进行过化学分析,基本上不含其它杂质。也对在真空度下还原过的样品进行逆向氧化处理,结果发现样品的颜色是由于氧空位引起的。由于晶体内氧空位的存在,使样品内的 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} , 而 Ti^{3+} $2P_{3/2}$ 峰的位置偏离 Ti^{4+} $2P_{1/2}$ 峰约 2.5eV。图 4 的 Ti 2P XPS 谱正说明了颜色深的样品,氧空位浓度大, Ti^{3+} 含量也高。

综上所述,样品的色心是由氧空位造成的。室温下, SrTiO_3 单晶的 Raman 谱是二级散射过程,不同色心样品的 Raman 散射频移相似,只是强度有差别。谱的主要结构特点是由光、声模式之间的耦合构成,其他的耦合贡献于谱的连续背底。要进一步了解氧空位对 Raman 散射及相变温度的影响,并进一步分析散射谱,需要在室温以下做散射谱随温度变化的实验。

常英传、侯德森同志为本实验提供样品,孙永泰、陈芸琪、谢侃等同志提供了样品的 Raman 谱、光电子谱的测量,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Lytle, F. W., "X-ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in SrTiO_3 ", *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 2212.
- [2] Rimai, L. and Parsons, J. L., "Evidence for the Presence of a First Order Raman Spectrum in the High Temperature phase of SrTiO_3 ", *Solid State Commun.*, **5** (1967), 387.
- [3] 常英传,侯德森"从纯熔体中生长钛酸锶单晶"人工晶体, **12**(1983), 第2期, 61.
- [4] Thor, A. Bak., "Phonons and Phonon Interactions", (New York, Benjamin, 1964)
- [5] Nilsen, W. G., Shinner, J. G., "Raman Spectrum of Strontium Titanate", *J. Chem. Phys.*, **48** (1968), 2240.
- [6] Bäuerle, D., "Structural Phase Transitions in Semiconducting SrTiO_3 ", *Solid State Commun.*, **27** (1978), 1343.

RAMAN SPECTRUM OF SINGLE-CRYSTAL SrTiO_3 WITH VARIANT COLOR CENTRE DENSITY AT ROOM TEMPERATURE

ZHOU PEI-ZHEN YANG WEN-HUANG LI CHONG-ZHOU

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Received August 17, 1983

ABSTRACT

The Raman spectra of the three differently colored single-crystal SrTiO_3 have been measured. At room temperature the Raman effect of SrTiO_3 is a second order process. The Raman frequency shifts of samples with variant color are similar, but the Raman intensities are different. From Hall effect and XPS measurements we can conclude that the color centre of sample is caused by Oxygen vacancies. Oxygen vacancy acts as donor in the samples.