

光子相关谱法测量 BaTiO_3 中极化团簇的弛豫时间

严睿 郭智 邵仁忠

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201204)

摘要 建立了测量晶体内部时间结构的双偏振滤波式光子相关谱实验装置。并用此装置对铁电单晶 BaTiO_3 中极化团簇的动力学行为实施了直接观测。结果表明,该方法可对 BaTiO_3 中,空间周期为 200 nm 的极化团簇进行有效探测,其弛豫时间在微秒量级,并且随着温度的升高,弛豫时间逐渐减小,但在居里点处出现突变。

关键词 铁电体, BaTiO_3 , 光子相关谱, 极化团簇, 弛豫时间

中图分类号

BaTiO_3 等铁电材料具有独特的声、光、电、力和热学等性质,且具有性质耦合或转换功能,在超声设备、通讯设备、人工智能、存储器等方面具有广泛应用前景,或已得到应用。1982年,根据 BaTiO_3 在居里温度点附近呈现出的折射率异常现象, G. Burns 等^[1]推测该晶体中存在极化团簇。近些年来的研究发现,在居里点以上,位于 BaTiO_3 晶胞体心的 Ti^{4+} 在八个非平衡位置无序分布,而在居里点附近直至以下,会选择性的分布在其中的四个非平衡位置上,造成晶胞的正负电荷中心不重合形成自发极化(图 1)^[2,3]。 BaTiO_3 优异的宏观性能,尤其是高的介电常数由材料中大量纳米或微米尺寸的极化团簇的动力学过程引起^[4]。邵仁忠等^[5]采用 X 射线激光散斑技术,首次直接观测到了 BaTiO_3 中极化团簇的空间结构,但目前对极化团簇的时间结构的观测仍然缺乏有效的直接手段。

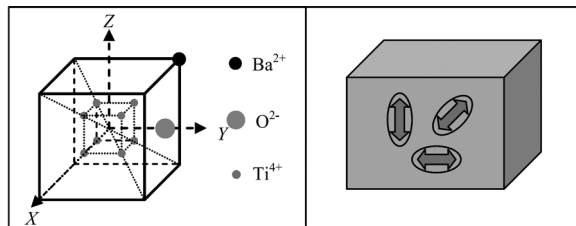


图 1 BaTiO_3 极化机理及团簇模型示意图

Fig.1 Model of the clusters induced by fluctuation of Ti ions.

光子相关谱(Photon Correlation Spectroscopy, PCS)是近些年来发展起来的一项实验技术,它通过测量和分析分散系中粒子的运动所导致的散射光强的波动来提取粒子的动力学信息^[6]。该方法在化学领域已得到广泛应用,如粒子粒度和扩散系数的测量等^[7]。但这些实验都是 PCS 技术在溶液中的应用,

在固体尤其是晶体中应用此法存在较大困难。其原因为固体中掺入了高频晶格振动的影响,且晶格格点的运动位移所导致的晶体密度的涨落极小^[8];由于测试仪器分辨能力的限制,如探测器的量子效率,普通相关仪的采样速度等原因使得在固体中应用 PCS 法存在困难。但是 BaTiO_3 中极化团簇的存在会使得晶体呈现各向异性,导致双折射效应的出现^[9],从而可改变入射光的偏振状态。因此,对传统的 PCS 技术进行一系列改进,再配合高速采样的数字相关仪,便能将其应用到极化团簇动力学过程的测量上。且极化团簇的尺寸一般在纳米到微米尺度范围,数百纳米波长的可见光能对较大尺寸的极化团簇实施观测。

1 样品及实验装置

1.1 样品制备

样品为熔融法生长的 BaTiO_3 单晶,沿晶向切割成尺寸为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ($a \times b \times c$)的晶片。选择晶体的(001)面(c 轴方向),作为光的出、入射面。为增大入射光强降低背静噪音,预先对晶片的出、入射表面进行抛光,以减少样品粗糙表面形成的漫反射。

抛光方法为:先用较低目数(2000–4000目)的金相砂纸粗磨,其间加水润滑;表面逐渐平整后用中高目数(6000–8000目)的金相砂纸配合金刚石研磨膏精磨;最后用精细 SiC 抛光纸(10000目以上)配合酒精润滑剂将上述两表面抛光成镜面。用丙酮清洗抛光后的晶片待用。图 2 为 BaTiO_3 样品及抛光后的晶片实物照片。

第一作者:严睿,男,1981年出生,2009年于中国科学院上海应用物理研究所获博士学位,目前从事相干光学及应用研究

通讯作者:邵仁忠

收稿日期:2009-01-03,修回日期:2009-03-18

1.2 实验装置

实验用样品架由三维可调基座、固定夹、加热盘组成。其中，加热盘中心为 $\Phi 3$ mm 的通孔供入射光透过，加热盘内有热电阻和热电偶，由精密温控仪来实施加热和恒温控制，精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，范围为室温至 200°C ，抛光后的样品用银胶粘贴固定在加热盘中心(图 3)。

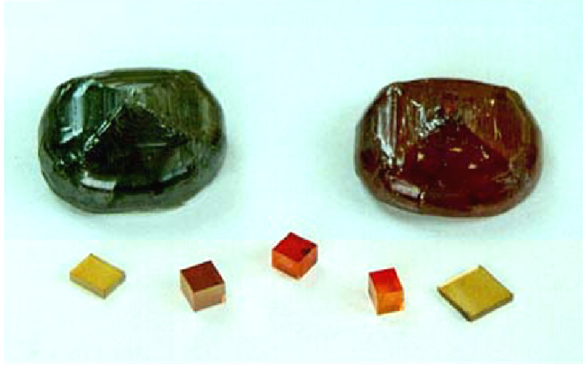


图 2 BaTiO₃ 样品及抛光后的晶片
Fig.2 BaTiO₃ ingots and the polished samples.

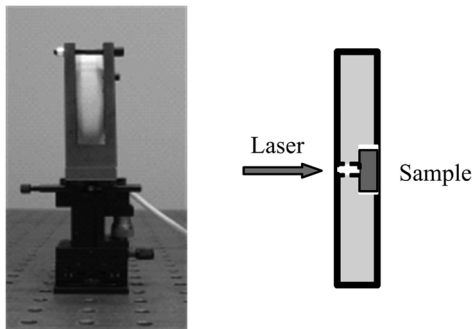


图 3 样品架及构造示意图
Fig.3 Sample holder and the schematics.

图 4 为测量 BaTiO₃ 单晶中极化团簇动力学过程的光子相关谱实验装置俯视图。实验选用高功率 He-Ne 激光作为光源(输出功率 35 mW，波长 633 nm，样品处光斑尺寸 2 mm)。激光经偏振片 I 后得到垂直方向的线偏振光入射到样品上。散射光的采集系统由狭缝(100 μm)、干涉滤光片(中心波长 633 nm，半带宽 5 nm)、偏振片 II、针孔(100 μm)、透镜、5/5 等光强分束镜、两个光电倍增管探测器(滨松 H7421 系列，可测波长范围 300–720 nm，量子效率 40%，限值 1.5 MHz)、数字相关仪(最小采样时间 6.25 ns，ALV-6010 系列)组成。

在散射光的采集系统中，为了屏蔽杂散光和规定散射体积，采用常用的双孔方式(即狭缝、针孔组合)确定散射光的通光路径，实验中狭缝尺寸和针孔孔径均为 100 μm ，从而得到散射体积 $\Delta q = 0.0075 \mu\text{m}^3$ 。干涉滤光片用于消除大部分的非弹性

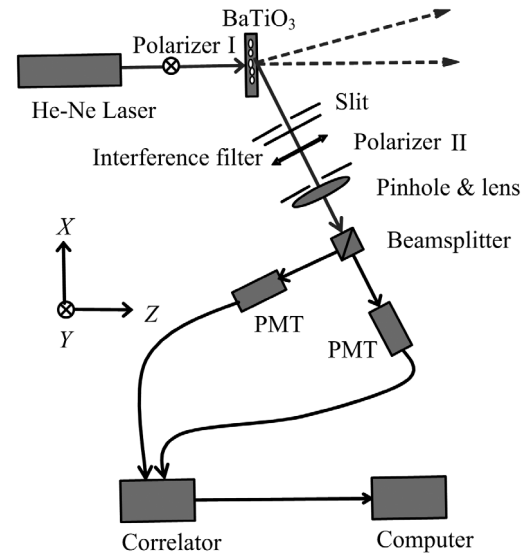


图 4 光子相关谱实验装置俯视图
Fig.4 The Top view of the PCS experimental setup.

散射，筛选出中心波长的散射光信号进入探测器。偏振片 II 为水平偏振方向，即始终保持和偏振片 I 正交的偏振方向，从而仅允许由于动态极化团簇的双折射效应所导致的改变初始垂直偏振方向的散射光进入探测器，这些散射光携带着极化团簇的动力学信息，这是本实验装置设计的关键点。紧贴针孔后的汇聚透镜用于消除针孔边缘衍射所导致的散射信号损失。透镜后的 5/5 分束器(半透半反镜)，将散射光等强度分为两束，分别进入两个光电倍增管探测器后转化为 TTL 信号进入数字相关仪进行强度关联运算，终端由计算机控制数据采集和输出。

2 结果和讨论

2.1 信噪分析

为了降低背景噪音，整套散射光的采集系统放置在暗箱之中。未加样品之前，选用各向同性的透明样品进行测试，得到的平均本底噪音为 100 Hz，接近未放置样品时的暗噪音 75 Hz。噪音水平较低，可以对 BaTiO₃ 样品实施测量。实验前使用偏光显微镜观察 BaTiO₃ 样品相变点(居里点)附近的电畴变化，确定其相变点(居里点)为 126.0°C ^[10]。然后在相变点附近的温度范围内分别选取不同的温度点进行恒温测量，各温度点的测量时间均为 2 h，平均散射强度见表 1。从表中可看到散射光强在探测器限值以内，并且由表中数据计算可得实验信噪比 (S/N) 范围为 5000–2400。尽管有变化，但整个过程信噪比仍然保持较高数值。

表 1 各温度点的平均散射强度
Table 1 Mean intensities at different temperatures.

温度 Temperature/°C	平均散射强度 Mean intensity / MHz
109.2	0.48
117.6	0.50
121.8	0.24
126.0	0.23
134.4	0.24
159.8	0.24

测试时间均为 2 h。

The integration time of each measurement was 2 h.

2.2 强度相关谱线与弛豫时间

实验采用了大散射角 80° 以便获得较大的散射矢量，从而在 633 nm 波长情况下观测较小空间周期的极化团簇，同时 80° 也是本装置可测的最大有效散射角。散射矢量计算公式为 $q = 4\pi n/\lambda \sin(\theta/2)$ ，散射体的空间周期为 $Q = 2\pi/q$ ；代入 $\theta = 80^\circ$ ， $n \approx 2.4$ ^[1]，对应散射体的空间周期为 200 nm，即本实验测量的是周期尺度约为 200 nm 的极化团簇的动力学过程。

相关函数的表达式为：

$$g(\tau) \propto \frac{\langle I_1(t+\tau)I_2(t) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle \langle I_2(t) \rangle} \quad (1)$$

式中 I_1 和 I_2 为两探测器输出的信号强度； $\langle \rangle$ 为强度对时间的平均； τ 为延迟时间，由数字相关仪自动实现。图 5 为 BaTiO₃ 样品在连续升温条件下，各温度的光子相关谱曲线。由图 5 可看出，这些图像大都显示出较好的相关性，且各温度点的曲线呈现类指数衰减的弛豫过程特征。观察相关函数尾部(函数图像衰减至基线的时段)可以看出，BaTiO₃ 中极化团簇的动力学行为是几个至几十个微秒时间范围内的弛豫过程。因此，采用普适性的描述复杂体系弛豫过程的 KWW 方程^[11]对原始数据点进行拟合并提取弛豫时间：

$$g(\tau) = A \exp[-(\tau/\tau_c)^\beta] + B \quad (2)$$

式(2)为 KWW 方程， A 为幅值； B 为基线参数； β 为修正指数； τ_c 定义在幅值的 $1/e$ 处，为弛豫时间。灰色拟合曲线如图 5 所示。

图 5 中可以看到随着温度的升高，相关函数曲线横向轮廓变窄，函数曲线的尾部逐渐向更短时间方向移动。而在 126.0°C 时，有别于临近温度，函数图像出现若干分裂的小峰，且曲线的尾部移动至更

长时间，此处，作为一级近似，KWW 方程拟合展现的曲线轮廓陡然变宽。当温度升至 159.8°C 时，关联特征变得模糊，原因为 BaTiO₃ 中 200nm 的长程极化消失或者是温度的升高导致极化团簇的运动速度加快，以致超出系统的探测范围。从图 5 中 KWW 拟合提取的不同温度下的弛豫时间列在表 2 中。

由表 2，在 BaTiO₃ 中空间周期为 200 nm 的极化团簇的弛豫时间分布在 2–40 μs 的范围内。随着温度的升高，弛豫时间逐渐减小，但在居里点 (126.0°C) 处，弛豫时间陡然增大，形成跳跃。之前大量的研究曾表明，随着温度的降低，BaTiO₃ 中极化团簇的空间密度逐渐增大，直至居里点以下逐渐凝聚成畴，此过程呈现连续单调性^[5]。而光子相关谱实验则表明，极化团簇的弛豫时间在相变过程中并不表现单调性，居里点处出现弛豫行为的分裂和弛豫时间的跳跃。

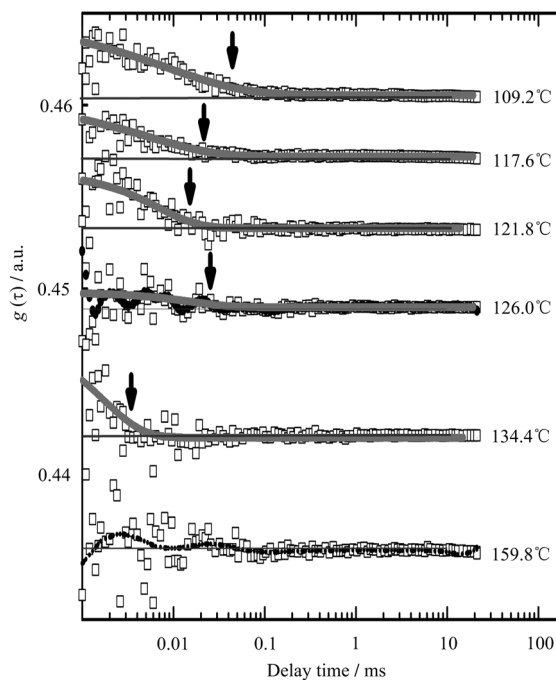


图 5 BaTiO₃ 样品在不同温度下的时间关联曲线 (离散点为原始数据点；灰色类指数衰减曲线为 KWW 拟合曲线。159.8 °C 时明显的关联消失，剩下黑色的均值平滑曲线；水平直线为基线。箭头标注了不同温度的弛豫时间位置。各温度点积分时间 t 均为 2h)

Fig.5 Temporal correlation spectrum of polarization clusters in BaTiO₃ at various temperatures.

(The open squares are measured data. All the solid curves are fittings to the KWW function, except that at 159.8°C, where the apparent correlation disappeared and the adjacent averaging smoothing curve was given. The horizontal lines are baselines. The arrows mark the positions of relaxation time τ_c at different temperatures. The integration time of each measurement was 2h.)

**表 2 BaTiO₃ 中 200 nm 周期尺度的极化团簇
在不同温度下的弛豫时间**
**Table 2 Relaxation times of the clusters on the order of
200 nm at each temperatures.**

温度 Temperature/°C	弛豫时间 Relaxation time/ μ s
109.8	33
117.6	17
121.8	9
126.0	32
134.4	4

3 小结

本实验采用双偏振片滤波法抑制背景噪音和强度相关的方法提取并处理了隐藏在噪音中的微弱的由极化团簇引起的散射信号, 对铁电单晶 BaTiO₃ 中极化团簇的动力学行为实施了直接观测, 提取了空间周期为 200 nm 的极化团簇的弛豫时间。研究表明 BaTiO₃ 中, 空间周期为 200 nm 的极化团簇的弛豫时间在微秒量级, 并且随着温度的升高, 弛豫时间逐渐减小, 但在居里点处出现突变。

致谢 感谢中国科学院上海硅酸盐研究所罗豪魁课题组对本工作的大力协助。

参考文献

- 1 Burns G, Dacol F H. Solid State Commun, 1982, **42**: 9-12
- 2 Zhang Q, Cagin T, Goddard III W A. Proc Natl Acad Sci U.S.A., 2006, **103**: 14695-14700
- 3 Stern E A. Phys Rev Lett, 2004, **93**: 037601-037604
- 4 Wiczonek K, Ziebińska A, Ujma Z, *et al.* Ferroelectrics, 2006, **336**: 61-67
- 5 Tai R Z, Namikawa K, Sawada A, *et al.* Phys Rev Lett, 2004, **93**: 087601-087604
- 6 Brown W, ed. Dynamic light scattering (Preface), Oxford: Clarendon Press, 1993
- 7 Dr. rer. nat, Witt W, Dr. rer. nat. *et al.* Particulate Systems Analysis 2003, Harrogate, UK
- 8 Kleemann W, Licinio P, Woike T, *et al.* Phys Rev Lett, 2001, **86**: 6014-6017
- 9 Takagi M, Ishidate T. Solid State Communications, 2000, **113**: 423-426
- 10 Rui Yan, Zhi Guo, Renzhong Tai, *et al.* Appl Phys Lett, 2008, **93**: 192908-192910
- 11 Alvarez F, Alegria A, Colmenero J. Phys Rev B, 1991, **44**: 7306-7312
- 12 Bakker H J. Phys Rev B, 1995, **52**: 4093-4103

Observation of relaxation time for polarization clusters in BaTiO₃ near T_C by photon correlation spectroscopy

YAN Rui GUO Zhi TAI Renzhong

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract A new depolarized photon correlation spectroscopy system was built. Long range correlation dynamics of polarization clusters in BaTiO₃ have been observed directly near the Curie temperature (T_C) by photon correlation spectroscopy. The clusters on the order of 200 nm were found to be dynamic near T_C with a characteristic relaxation time of several microseconds. And this relaxation time decreased with an increase in temperature, but exhibited an anomaly at T_C .

Key words Ferroelectrics, PCS, Polarization clusters, Relaxation time

CLC O436.1, O433.1, O738