

平面应力对氧化亚铜晶体 四个激子线系的影响^{*†}

王国文 包燕鹏 曹金瑞 张光勇

(北京大学物理系)

提 要

于 850°C 烧焊在普通玻璃上的氧化亚铜晶体样品, 在 77°K 时受到每平方毫米 10 多公斤的平面压缩应力。我们系统地研究了平面应力分别垂直晶体 C_4 , C_3 和 C_2 对称轴的若干样品的青和蓝激子线系的强反射线的分裂与强度。如果用 Грозе 等人的假定, 认为这些线系是与 $\Gamma_{12}^+-\Gamma_{12}^-$ 和 $\Gamma_{12}^+-\Gamma_{12}^+$ 带边跃迁相关, 则现有的实验事实可以满意地加以解释。同样应力对这种晶体的黄和绿类氢激子线系的影响也作了研究, 关于平面应力各垂直 C_4 , C_3 和 C_2 对称轴的诸情形, 这些系中各线的位移已被测定, 其结果指示绿系的里德伯常数和线系极限受平面应力的影响比黄系的大得多。

一、引 言

研究形变晶体的激子光谱是了解晶体能带的对称性与简并度的一种有效途径。在氧化亚铜晶体上已经观察到黄、绿、青、蓝四个激子线系^[1]。Еременко 和 Чуйко^[2] 研究过黄系和绿系的应力效应观察到线的位移。Грозе 等^[3,4,5] 比较系统地研究过黄系和青、蓝系的加压效应观察到某些线的分裂。与他们的研究方式不同, 我们在早先工作^[6,7] 的基础上对氧化亚铜单晶加以更大的平面压缩应力来研究这四个线系所受的影响, 由此可以进一步证明前人的某些结论以及获得一些新的资料。

二、氧化亚铜单晶的生长及受平面应力样品的制备

氧化亚铜单晶是由电解纯铜在大气中高温下氧化和加以再结晶而成, 在 1035°C 下氧化约 40 小时, 接着提高温度到 1100°C, 再结晶约 100 小时, 最后断开电炉电源任其自然冷却。

将长成的单晶磨成 1.5 mm 左右厚的薄片, 从劳埃相找出各晶轴的位置, 然后把这些单晶磨成平面法线为 $[001]$, $[111]$ 或 $[110]$ 等晶轴的标准化样品, 并再摄劳埃相加以检查。在氧化亚铜单晶上造成平面压缩应力的方法是这样的: 将厚约 0.3 mm 的标准化样品薄片和厚约 3 mm 的普通玻璃片分别磨平并抛光, 使它们密切接触, 外面包以薄石棉纸后用铁夹子夹紧并放在瓷船中, 周围须铺以炭粉来保护氧化亚铜焊接时不受氧化, 然后把

* 1965 年 10 月 25 日收到。

† 本文曾于 1965 年 6 月在全国光谱、波谱学学术会议上报告过。

它们放进电炉 850°C 的高温区焊接 4—5 分钟, 取出后立即埋在石棉粉中使其慢慢冷却, 由于从室温到高温氧化亚铜的热膨胀比普通玻璃的小, 故当冷却时, 样品沿平面就受到压缩应力。

三、受平面应力时青系和蓝系的强反射綫的 分裂与各分裂成分的强度

为了清晰地得到氧化亚铜在青、蓝区的反射綫, 样品表面需经浓硝酸腐蚀, 而且取入射角约为 72° 及用偏振器取入射面内的偏振分量摄谱。用平面应力垂直 $[001]$ 、 $[111]$ 和 $[110]$ 晶轴的厚度为 150μ 左右的标准样品在 77°K 下摄得的反射光谱如图 1 所示, 反射綫各分裂成分的波长测定结果列在表 1 中。青反射綫位置的测量误差为 $\pm 5\text{nm}$, 蓝反射綫的测量误差为 $\pm 10\text{nm}$ 。我们观察到, 当平面应力垂直 $[111]$ 轴时, 青系和蓝

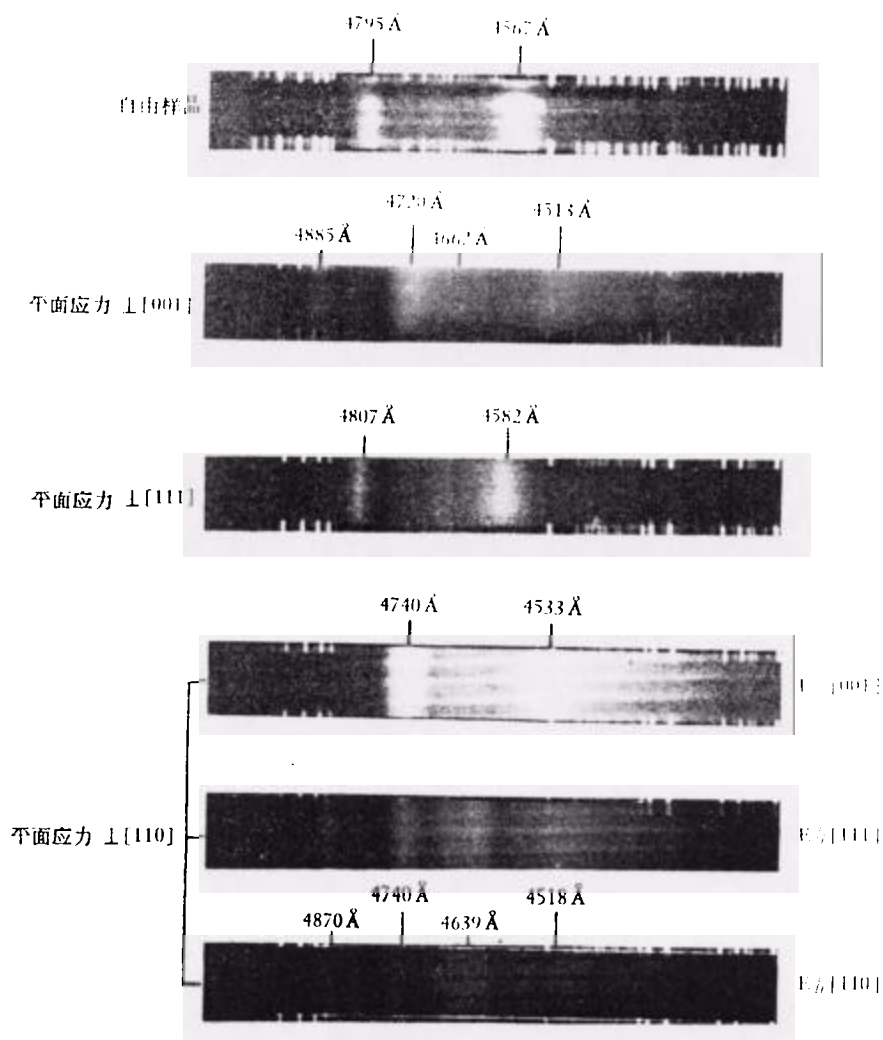


图 1 受平面应力时的青系和蓝系反射光谱

系的强反射线仅有由于偏离[111]的误差引起的微小二分裂;而当平面应力垂直[001]轴或[110]轴时,它们都有很大的二分裂。另外,我们在平面应力垂直[110]轴的样品上观察到文献[5]中所谓的精细结构,当晶体的[001]轴在入射面内时,蓝系反射线的短波成分位于 $4533 \text{ \AA}$,而当 $[1\bar{1}0]$ 轴在入射面内时,它位于 $4518 \text{ \AA}$,相隔 62 cm^{-1} 。比较青系与蓝系,从表1中还可以看到,在平面应力垂直[001]轴的样品上实际上看不出青反射线的分裂间隔($715 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$)与蓝反射线的分裂间隔($708 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$)有什么差别,而前者的平均位置向长波移 $26 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 却比后者向长波所移 $92 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 小得多。在平面应力垂直[111]轴的样品上,青反射线与蓝反射线的移动差别不明显。

表1 受平面应力时青系和蓝系强反射线的分裂

样品类型	青 反 射 线 的 位 置		蓝 反 射 线 的 位 置	
自由样品	4795 Å 20849 cm ⁻¹		4567 Å 21890 cm ⁻¹	
	4885 Å 20465 cm ⁻¹	4720 Å 21180 cm ⁻¹	4662 Å 21444 cm ⁻¹	4513 Å 22152 cm ⁻¹
平面应力 ⊥ [001]	间隔 715 cm ⁻¹ 平均位置移动 - 26 cm ⁻¹		间隔 708 cm ⁻¹ 平均位置移动 - 92 cm ⁻¹	
	4807 Å 20796 cm ⁻¹ 位置移动 - 53 cm ⁻¹		4582 Å 21818 cm ⁻¹ 位置移动 - 72 cm ⁻¹	
平面应力 ⊥ [110]	4870 Å 20528 cm ⁻¹	4740 Å 21091 cm ⁻¹	E // [001]	
				4533 Å 22066 cm ⁻¹
			E // [110]	
			4639 Å 21550 cm ⁻¹	4518 Å 22128 cm ⁻¹
			当 E // [110] 间隔 578 cm ⁻¹ 平均位置移动 - 51 cm ⁻¹	
	间隔 563 cm ⁻¹ 平均位置移动 - 39 cm ⁻¹			

现在来看各分裂成分的强度。因为氧化亚铜在可见区的折射率接近3,即使当入射角约为 72° 时,光在样品表面内部传播的方向也接近与表面垂直。因此,电矢量接近与表面平行,使样品架上的样品可以绕表面法线旋转,这样可以调变样品平面内的晶轴与偏振光电矢量的取向。在平面应力垂直[001]轴的样品上发现,样品任意旋转时,青反射线的长波成分总是弱的,同时短波成分总是强的,两个成分的强度都不随旋转角度而变。然而在平面应力垂直[110]轴的样品上,当电矢量 E 平行 $[1\bar{1}1]$ 轴或 $[\bar{1}11]$ 轴时,两个成分等强,并且强度中等;当 E 平行 $[1\bar{1}0]$ 轴时,长波成分强,短波成分弱。蓝反射线的情景也完全一样。青和蓝反射线各成分的强度可以从图1中看到。

四、平面应力对黄系和绿系的影响

为了观察平面应力对黄系的影响,在力求控制严格相同条件下制备了平面应力垂直氧化亚铜[001]、[110]和[111]晶轴的三种样品,每种样品有3—4个,样品的厚度约为 60μ 。为了观察绿系,同样地制备了平面应力垂直[001]、[110]、[111]和[112]晶轴的四种样品,每种样品有3—5个,厚度约 15μ 。在77 K下摄得的黄系和绿系吸收光谱如图2所示,其中可以看到,受平面应力样品的黄系和绿系各线相对于自由样品的各线有位移,但看不出谱线有应力分裂。

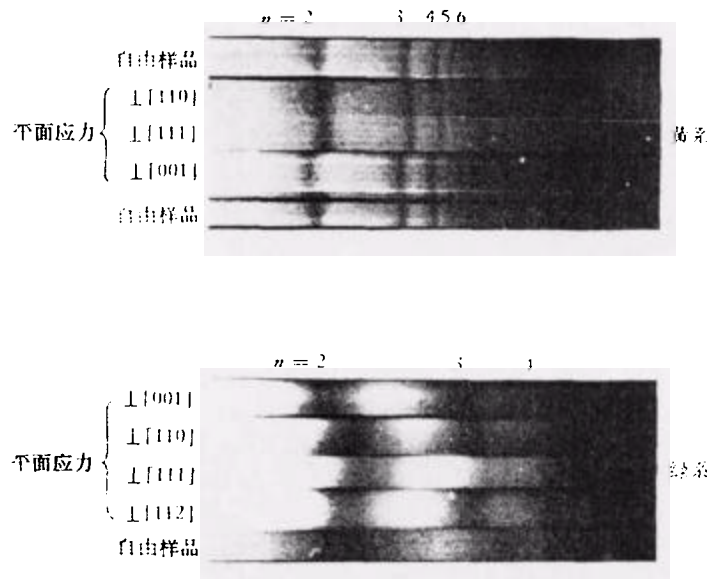


图2 受平面应力时的黄系和绿系吸收光谱

氧化亚铜的黄系和绿系都满足类氢线系公式,在平面应力作用下,谱线的位置由下列式子决定:

$$\Delta\nu_n = \Delta\nu_\infty - \frac{\Delta R'}{n^2}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

从黄系各线($5795.2\text{ \AA}$, $5758.5\text{ \AA}$, $5745.6\text{ \AA}$, $5739.5\text{ \AA}$)及绿系各线($5494\text{ \AA}$, $5441\text{ \AA}$, ...)的应力位移可以测定相应的线系极限的改变 $\Delta\nu_\infty$ 及里德伯常数的改变 $\Delta R'$ 。我们发现,平面应力垂直[001]轴的样品上,黄系的 R' 改变很显著,有 $\Delta R' = 44\text{ cm}^{-1}$,而 ν_∞ 增大约 2 cm^{-1} ;反之,平面应力垂直[110]和[111]轴的样品上,黄系的 R' 改变不明显,而 ν_∞ 增大了 $5\text{—}6\text{ cm}^{-1}$ 。关于绿系,受平面应力时, R' 和 ν_∞ 都有明显的改变,所测的四种样品的 R' 减小了 $150\text{—}250\text{ cm}^{-1}$ 和 ν_∞ 减小了 $50\text{—}80\text{ cm}^{-1}$ 。

五、讨论与结论

先来分析青系和蓝系反射光谱的实验结果。Грощ等^[5]假定,青系和蓝系的光谱与带边跃迁 $T_7^+ - T_8^-$ 和 $T_8^+ - T_8^-$ 相关,不考虑电子自旋时这里的共同导带能级 T_8^- 乃是 T_{12}^- 。能级 T_7^+ 在应力作用下不会分裂,因此,青系反射线的分裂直接反映能级 T_{12}^- 的分裂。氧化亚铜

的晶体点群 O_h 受垂直于 $[001]$, $[111]$ 或 $[110]$ 轴的平面应力时就变为点群 $\mathcal{O}_{4h}$, $\mathcal{O}_{3d}$ 或 $\mathcal{O}_{2h}$, 同时表象 Γ_{12}^- 变为 $M_1^- + M_3^-$, L_3^- 或 $N_1^- + N_3^-$. 这表示导带能级 Γ_{12}^- 在平面应力垂直于 $[001]$ 或 $[110]$ 轴的情形下都分裂为二个支能级, 当平面应力垂直于 $[111]$ 轴时它不分裂. 这些数目正好与青系强反射线的分裂情况符合. 蓝系强反射线的应力分裂情景除带有精细结构外与青系的完全一样, 这表明青系与蓝系有共同相关的导带, 而这种精细结构可能归于价带能级 Γ_8^+ 的应力分裂.

在相同条件下制备的不同标准化样品受平面压缩应力的自然大小是不同的. 平面应力垂直 $[001]$ 轴或 $[111]$ 轴的二种样品内沿平面的应力必定是绕法线旋转对称的, 设垂直 $[001]$ 轴的压缩应力为 P , 垂直 $[111]$ 轴的压缩应力为 P' . 在平面应力垂直 $[110]$ 轴样品内沿平面的应力可用二个值来表示, 设平面内沿 $[001]$ 轴的压缩应力为 P_1 和沿 $[1\bar{1}0]$ 轴的压缩应力为 P_2 . 在我们加应力的方式下按文献[5]中导出的下列公式可以计算青系或蓝系线各分裂成分的位移.

$$W = A(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \pm B \sqrt{\frac{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2}{2}},$$

计算的结果如表 2 中所示. 利用他们测定的分裂常数 $B = 25 \text{ cm}^{-1}/\text{kg}/\text{mm}^2$, 可以计算平面应力垂直 $[001]$ 轴样品所受的压缩应力 P , 这种样品中, 青系或蓝系强反射线的分裂间隔为近乎 700 cm^{-1} (见表 1), 即

$$2BP = 700 \text{ cm}^{-1}, \quad P = 14 \text{ kg}/\text{mm}^2.$$

受平面应力时, 青系或蓝系反射线各分裂成分的强度可以按文献[5]中的方法及利用 Moss 的书^[8]中公式 (1.29b) 近似算出, 其结果也列在表 2 中. 表 2 中的 ϕ_1 和 ϕ_2 是代表

表 2 受平面应力时青系或蓝系反射线各分裂成分的位移和强度的理论值

样 品 类 型	W_i	波 函 数	理 论 强 度		成 分
			电矢量方向	反 射	
平面应力 $\perp [001]$ $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = P$ $\sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$	$(2A - B)P$	ϕ_1	任 意	$\frac{1}{16}$	长波成分
	$(2A + B)P$	ϕ_2		$\frac{9}{16}$	短波成分
平面应力 $\perp [111]$ $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \frac{2}{3}P'$ $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = -\frac{1}{3}P'$	$2AP'$	(ϕ_1, ϕ_2)	任 意	1	
平面应力 $\perp [110]$ $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{P_2}{2}$ $\sigma_{zz} = P_1$ $\sigma_{xy} = -\frac{P_2}{2}$ $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$	$A(P_1 + P_2) - B\left(P_1 - \frac{P_2}{2}\right)$	ϕ_2	$[1\bar{1}0]$	$\frac{9}{16}$	长波成分
			$[001]$	0	
			$[1\bar{1}1]$	$\frac{1}{4}$	
	$A(P_1 + P_2) + B\left(P_1 - \frac{P_2}{2}\right)$	ϕ_1	$[1\bar{1}0]$	$\frac{1}{16}$	短波成分
			$[001]$	1	
			$[1\bar{1}1]$	$\frac{1}{4}$	

表象 Γ_{12}^- 的基函数 $xyz(2z^2 - x^2 - y^2)$ 和 $\sqrt{3}xyz(x^2 - y^2)$ 。关于反射强度, 我们未作仔细测量, 从强弱程度定性来看, 在各种标准化样品上的实验结果与理论结果是一致的。

从前面的分析可以看到, 我们的实验结果进一步证实青系和蓝系有共同相关的导带边 Γ_{12}^- (考虑电子自旋时乃是 Γ_8^-)。

Elliott^[9] 假定, 绿系与蓝系有共同相关的价带边 Γ_8^+ , 并认为这四度简并的价带边应当有很大的应力分裂。我们在平面应力垂直 $[110]$ 轴的那种样品上观察到蓝系线有分裂间隔为 62 cm^{-1} 的精细结构, 这种样品中的平面压缩应力平均值 $(P_1 + P_2)/2$ 大致也是每平方毫米 10 多公斤, 由此估计 Γ_8^+ 的应力分裂值约为 $5\text{ cm}^{-1}/\text{kg}/\text{mm}^2$ 。

我们观察绿系的薄样品估计受平面应力不会小于每平方毫米 10 多公斤, 受应力时绿系线只显示不大的位移, 如果认为绿系与蓝系有共同相关的价带边 Γ_8^+ , 那末现在还不清楚为什么绿系线上未能观察到约为 $5\text{ cm}^{-1}/\text{kg}/\text{mm}^2$ 的应力分裂。平面应力对黄系和绿系的复杂影响现在尚难以解释。

参 考 文 献

- [1] Гросс, Е. Ф., УФН, **63** (1957), 575; **76** (1962), 433.
- [2] Еременко, В. В. и Чуйко, Л. И., Опт. и Спектр., **9** (1960), 621.
- [3] Гросс, Е. Ф. и Каплянский, А. А., ФТТ, **2** (1960), 2968.
- [4] Гросс, Е. Ф., Каплянский, А. А., Агемян, В. Т. и Буляница, Д. С., ФТТ, **4** (1962), 1660.
- [5] Гросс, Е. Ф., Каплянский, А. А. и Агемян, В. Т., ФТТ, **4** (1962), 2169.
- [6] 王国文, 王裕民, 史殿成, 物理学报, **20** (1964), 1176.
- [7] 王国文, 汤 沂, 龙纯玮, 物理学报, **20** (1964), 1178.
- [8] Moss, T. S., Optical Properties of Semi-Conductors (1959), p. 9.
- [9] Elliott, R. J., Phys. Rev., **124** (1961), 340.

THE EFFECTS OF PLANE STRESS ON FOUR EXCITON LINE SERIES IN CUPROUS OXIDE CRYSTAL

WANG GUO-WEN BAO YAN-PENG CAO JIN-RUI ZHANG GUANG-YONG

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

At about 850°C on common glass welded cuprous oxide crystal sample is under more than $10\text{ kg}/\text{mm}^2$ plane compressive stress at 77°K . We have investigated systematically the splittings and intensities of the strong reflection lines of the pale-blue and blue exciton line series in some samples with plane stress perpendicular to C_4 , C_3 , and C_2 symmetry axes of the crystal respectively. If it is assumed, as by E. F. Gross and colleagues, that these series are relative to $\Gamma_7^+-\Gamma_8^-$ and $\Gamma_8^+-\Gamma_8^-$ band edge transitions, the present experimental facts can be interpreted satisfactorily. The effects of the same stress on the yellow and green hydrogenic exciton line series of this crystal are investigated also. For the cases of plane stress perpendicular to C_4 , C_3 , and C_2 symmetry axes respectively, the shift of each line of these series are determined, the results show that the effect of the stress on the Rydberg constant and the series limit of the green series is large than that of the yellow series.