

# 静电场对 $\alpha$ -碘酸锂单晶 喇曼光谱的影响\*

杨华光 李晨曦 顾本源

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

本文报道了静电场作用下  $\alpha$ -碘酸锂单晶喇曼光谱的变化。观察到由于静电场作用,瑞利散射强度显著增强。对于喇曼散射,观察到“串线”现象,即通常的一阶喇曼散射光谱的选择定则遭到破坏。我们还观察到,在  $y(xz)x$  实验配置下,“串线”  $\nu_1 = 790\text{cm}^{-1}$  (对应于碘酸根内部振动对称伸张模)的强度在施加同号电压下,有显著增强现象,并且其谱线强度随时间变化存在弛豫现象。在  $y(zz)x$  配置下,施加异号电压时,四条谱线强度都发生明显变化。

关于  $\alpha$ -碘酸锂单晶的喇曼光谱,已有不少文献作过报道<sup>[1-7]</sup>。文献[8]研究  $\alpha$ -碘酸锂红外反射率对温度依赖性,对文献[6]中频谱分类作了订正。在静电场作用下,  $\alpha$ -碘酸锂单晶的许多物理性质都呈现出较异常现象,在文献[9-15]中报道了以下诸现象:在静电场作用下中子衍射的增强现象与低温下“冻结”行为;静电场下导电与介电行为;空间电荷对生长层的缀饰及引起光衍射增强现象与低温下光衍射强度被“冻结”。所有这些现象都存在弛豫行为,但是不同的物理量的变化弛豫行为并不相同,反映了不同微观机理参与各种过程。本文研究了静电场作用下  $\alpha$ -碘酸锂单晶的喇曼光谱。观察到瑞利散射强度显著增强。对于喇曼散射,其谱线出现种种变化。

## 一、实 验

我们所使用的  $\alpha$ -碘酸锂单晶<sup>1)</sup>样品是尺寸为  $22.3 \times 19 \times 10\text{mm}^3$  规则的长方形柱体,三对平面法向与晶体学坐标轴(选取正交坐标系)偏离小于  $3^\circ$ 。两个相对的(001)面上蒸镀金电极,其余各面抛光<sup>2)</sup>。

表1 实验配置情况

实 验 配 置	有关的极化张量元	蒸发筒正模所属群表示
$y(zz)x$	$\alpha_{zz}$	$A_1(z)_{TO}$
$y(xz)x$	$\alpha_{xz}$	$E_{1TO+LO}$
$y(xy)x$	$\alpha_{yx}$	$E_z$

\* 1978年5月23日收到。

1) 由本所晶体学室提供。

2) 样品的加工和抛光由成希敏、王胜利二同志完成,罗田同志帮助镀电极。

本实验所使用的喇曼光谱仪是美国 Spex 公司的 Ramanlog-5 型光谱仪。光源为氩离子激光器,输出波长为  $4880 \text{ \AA}$  的单色光。所采用的实验配置见表 1。

我们作了如下实验:

### 1. $c$ 向电场对 $\alpha$ -磷酸锂单晶喇曼谱线的影响

在表 1 所列的配置下,首先令  $V = 0$ , 记录喇曼光谱图,然后沿  $c$  向加同号或异号电

表 2  $c$  向电场对  $\alpha$ -磷酸锂单晶喇曼谱线的影响

(a)  $y(zz)x, A_{TO}(z)$

	$V = 0$		同号电压 1.5kV (20 分钟)		异号电压 1.5kV (35 分钟)		$V = 0$ , 取文献[6]数据·波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )
	波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强 度 (mm)	波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强 度 (mm)	波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强 度 (mm)	
$\nu_{\text{ext}}$	144	37	144	38	144	82 $\uparrow$	148
$\nu_{\text{ext}}$	238	9	238	10	238	18 $\uparrow$	238
$\nu_{\text{ext}}$							
$\nu_4$	325*	12	325*	14	325*	20 $\uparrow$	358
$\nu_2$	356	69	356	66	356	170 $\uparrow$	795
$\nu_1$	790	600	790	540 $\downarrow$	790	490 $\downarrow$	
$\nu_3$	765*	8	765*; 841*	16 $\uparrow$ ; 4	765*	9	

(b)  $y(xz)x, E_{LTO+LO}$

	$V = 0$		同号电压 1.0kV (1.5 小时后记录)		$V = 0$ , 取文献 [6, 8] 数据·波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )
	波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强 度 (mm)	波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强 度 (mm)	
$\nu_{\text{ext}}$	91*	3	91*; 144*	8; 5 $\uparrow$	180
$\nu_{\text{ext}}$	176	21	176	24	370(TO); 460(LO)
$\nu_{\text{ext}}$	370; 452	2.5; 4	370; 452	3; 5	
$\nu_4$	325(宽峰)	67	325(宽峰)	74	330(TO); 340(LO)
$\nu_2$					
$\nu_1$	790*	11	790*	47 $\uparrow$	
$\nu_3$	765; 841	100; 47	765; 841	$\sim 105$ ; 46	768(TO); 848(LO)

(c)  $y(xy)x, E_i$

	$V = 0$		同号电压 1.0kV (25 分钟后)		$V = 0$ , 取文献 [6, 8] 数据·波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )
	波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强 度 (mm)	波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	强 度 (mm)	
$\nu_{\text{ext}}$	91	$\sim 100$	91	$\sim 100$	98
$\nu_{\text{ext}}$			176*	2.5	
$\nu_{\text{ext}}$	340	74	340	81	347
$\nu_4$	325	6	325	9	332
$\nu_2$					
$\nu_1$	790*	16	790*	16	
$\nu_3$	765	64	765; 841*	66; 4	765

注: 表中标有“\*”线表示按一阶喇曼光谱选择定则应禁戒的线; 标记“—\*”表示加外场后冒出来的线; 记号“ $\uparrow$ ”与“ $\downarrow$ ”分别表明施加外场下谱线的强度增加与减小。谱线强度系指记录纸上所读出的谱线峰值, 以 mm 为单位。

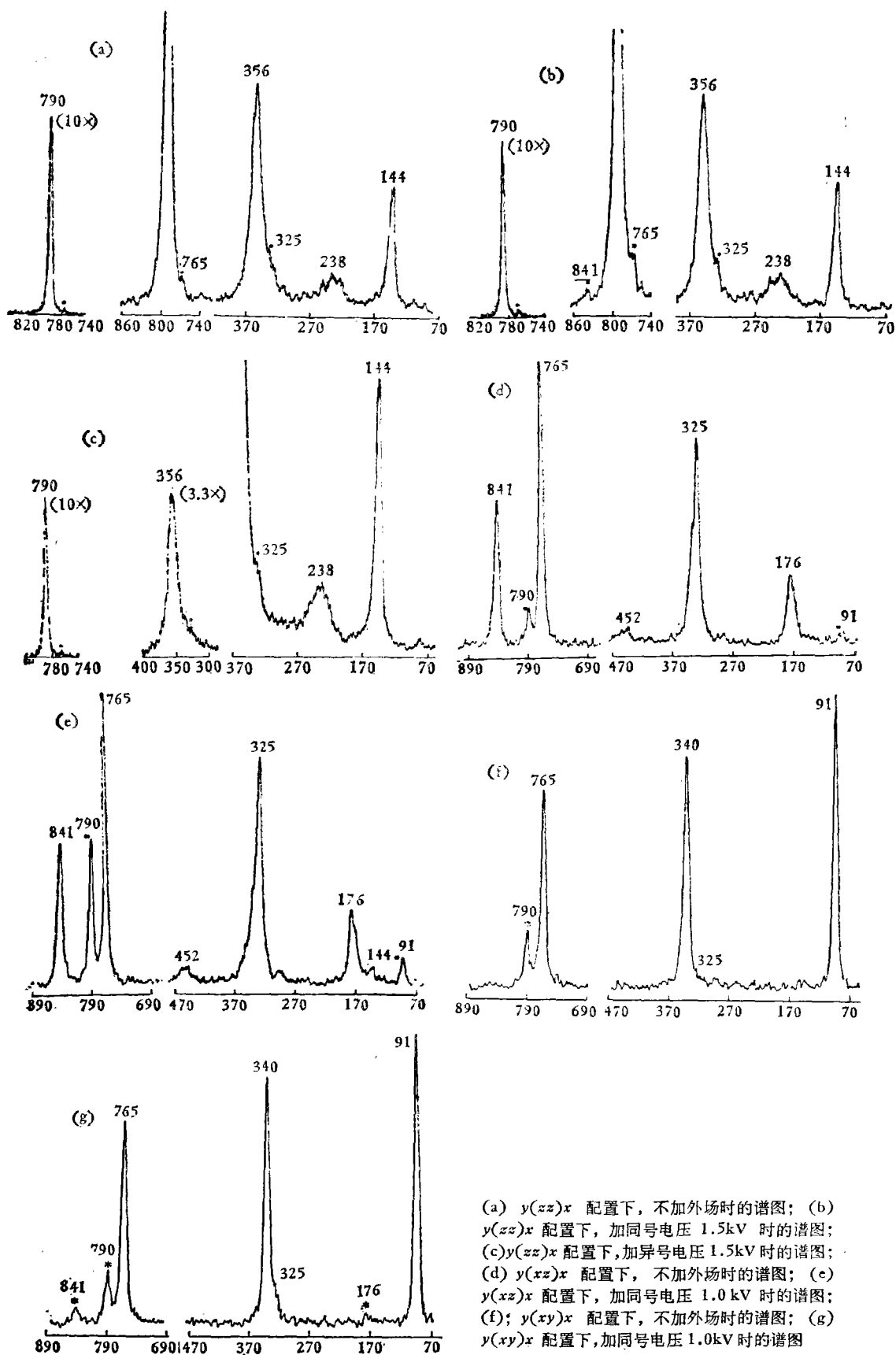


图1 不加外场与施加外场(c 向)下, 对于各种配置方式下  $\alpha$ -碘酸锂单晶的喇曼光谱的典型谱图

压 1.0—1.5 kV, 等候半小时以上, 再记录下喇曼谱, 典型的谱图见图 1. 表 2(a) 至 (c) 中列出有关的谱线波数和强度, 并标出文献 [6, 8] 所给出的数据. (采用文献 [6] 中记号.)

根据实验观察和图 1 及表 2, 可以得到以下几点结果.

(1) 不加外场,  $\alpha$ -碘酸锂单晶透光性很好, 散射光很微弱, 在喇曼光谱仪的色散系统的入口狭缝上几乎观察不到散射光. 加  $c$  向电场, 经半小时之后, 在狭缝上便可观察到散射光, 而通常喇曼散射效率  $\sim 10^{-7}$ , 下面将会看到喇曼线的强度, 个别的会成倍地增加, 但其总强度还是极为微弱的. 所以可以认为, 散射光强中增强部分绝大多数是属于瑞利散射;

(2) 从谱线全体集合来看, 在测量误差范围之内 ( $\pm 1\text{cm}^{-1}$ ), 静电场作用不改变任何一条线的波数值, 不出现多余的谱线;

(3) 静电场作用下, 观察到“串线”现象, 即通常一阶喇曼散射光谱的选择定则遭到破坏. 有两种“串线”情况, 一种是由于实验配置不够精确和单晶取向错量 (misorientation) 引起“串线”, 在静电场作用下, 这些“串线”全都保存下来, 个别的线强度有显著的改变 (见下面第 (4) 点). 另一种是不加外场时, 谱线本来不出现 (湮没在噪声之中), 施加外场后才冒出来的“串线”. 表 3 列出施加同号电压时的“串线”情况.

表 3 静电场作用下,  $\alpha$ -碘酸锂单晶喇曼谱中“串线”情况

实 验 配 置	激发模所属的群表示	“串 线”			“串线”模原来所属 群表示
		波 数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	$V=0$ 强度 (mm)	$V \neq 0$ 强度 (mm)	
$y(zz)x$	$A_{TO}(z)$	(同号电压 1.5 kV)			$E_{1TO+LO}$ $E_{1TO+LO}$ 或 $E_2$ (分不清) $E_{1TO+LO}$
		325*	12	14	
		765*	8	16 ↑	
$y(xz)x$	$E_{1TO+LO}$	(同号电压 1.0 kV)			$E_2$ $A_{TO}(z)$ $A_{TO}(z)$
		91*	3	8	
		144*	0	5	
$y(xy)x$	$E_2$	(同号电压 1.0 kV)			$E_{1TO+LO}$ $A_{TO}(z)$ $E_{1TO+LO}$
		790*	11	47 ↑	
		176*	0	2.5	
$y(xy)x$	$E_2$	(同号电压 1.0 kV)			$E_{1TO+LO}$ $A_{TO}(z)$ $E_{1TO+LO}$
		790*	16	16	
		841*	0	4	

(4) 观察到谱线强度由于施加外场而发生改变. 在  $y(xz)x$  实验配置下, 施加同号电压 1.0 kV 时, 一个半小时之后, “串线”  $\nu_1 = 790\text{cm}^{-1}$  (对应于碘酸根内部振动对称伸张模) 的强度有显著增强. “串线”  $\nu_{\text{ext}} = 91\text{cm}^{-1}$  强度也增强 [见表 2 (b)]. 施加异号电压, 强度变化不明显. 在  $y(xy)x$  实验配置下,  $\nu_1$  的强度没有改变. 在  $y(zz)x$  配置下, 施加同号电压下,  $\nu_1$  强度下降,  $\nu_3 = 765\text{cm}^{-1}$  强度增大; 施加异号电压 1.5 kV,  $\nu_{\text{ext}} = 144\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{ext}} = 238\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 356\text{cm}^{-1}$  这三根线的强度都成倍地增强, 但是  $\nu_1 = 790\text{cm}^{-1}$  的强度反而下降  $\sim 18\%$  (见表 2(a)). 因此  $\nu_1 = 790\text{cm}^{-1}$  的强度变化依赖于入射光和散射光的偏振方向以及施加电压的极性.

## 2. 弛豫现象

我们在  $y(xz)x$  实验配置下, 记录  $790\text{cm}^{-1}$  谱线强度随时间变化情况. 发现在施加同号电压  $1.0\text{ kV}$  下, 其强度随时间缓慢地增强, 历经  $55$  分钟, 还没有达到饱和值. 当切断电源, 晶体两极开路情形下, 其强度起初很快地下降, 随后缓慢地趋向初值 ( $V = 0$ ), 典型的弛豫变化曲线如图 2 所示. 如果把下降过程的曲线在双对数坐标中画出, 发现是一条直线 (见图 3). 因此, 若设不加电场时谱线强度为  $I_0$ , 加同号电压下强度为  $I(t)$ , 那末去电压后谱线强度随时间的变化可用下式表示:

$$I - I_0 = At^{-\alpha}.$$

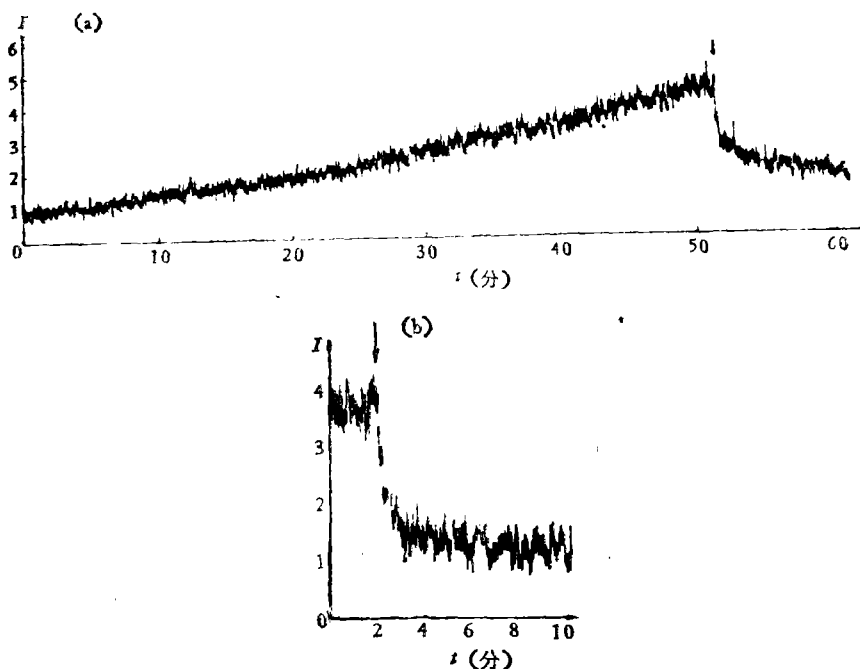


图 2 在  $y(xz)x$  配置下,  $790\text{cm}^{-1}$  谱线强度随时间弛豫变化过程  
(施加同号电压  $1.5\text{ kV}$ , 箭头所指处为去电压时刻, 强度取任意单位)  
(a) 加电压情形和去电压时晶体两极开路情形; (b) 去电压, 晶体两极短路情形

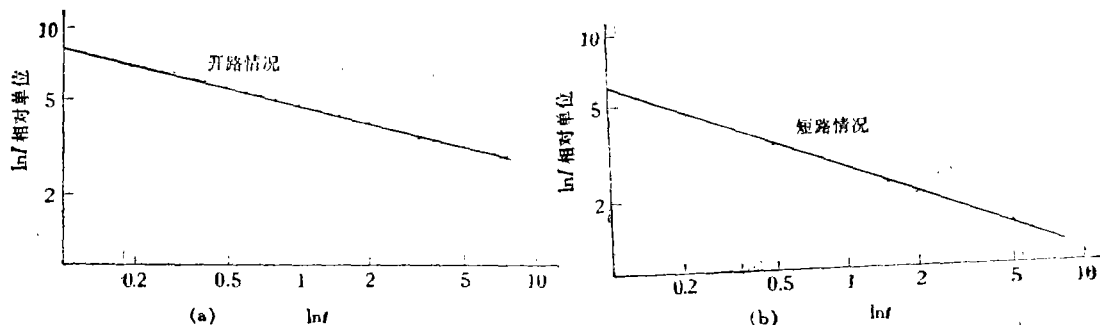


图 3 在双对数坐标下, 去电压后弛豫变化行为 (具体参数同图 2)

(a) 晶体两极开路情形; (b) 晶体两极短路情形

对于我们所用的样品,断开电源后晶体两极开路情形下  $\alpha = 1/4$ , 而晶体两极短路情形下  $\alpha = 0.36$ , 类似于充放电过程, 出现“长尾巴”弛豫行为<sup>[16]</sup>. 不同样品, 弛豫变化速率不相同.

## 二、讨 论

1. 文献[11]报道了  $\alpha$ -磷酸锂导电行为主要是离子电导. 在静电场作用下, 离子及杂质缺陷迁移形成稳态空间电荷分布, 晶体内部电场分布变得很不均匀. 同时在文献[15]中指出: 空间电荷对  $\alpha$ -磷酸锂单晶内部固有生长层加以缀饰, 形成六角锥状的空间复合光栅结构, 引起光衍射增强现象, 同时空间电荷对缺陷的缀饰也会引起光散射增强. 因此, 我们观察到瑞利散射强度显著增强.

2. 从谱线全体集合来看, 在误差范围之内 ( $\pm 1\text{cm}^{-1}$ ), 静电场作用不改变任何一条谱线的波数值, 表明无论磷酸根集团内部相互作用力常数还是磷酸根之间以及磷酸根与锂离子之间相互作用力常数都没有发生变化.

3. 静电场作用下, 观察到“串线”现象, 即通常一阶喇曼散射光谱的选择定则被破坏, 其原因, 可能是由于静电场作用使得晶体光学性质变得不均匀, 原先方向性很好的人射光沿  $y$  方向行进, 达到晶体内部后, 便散开, 有些光束偏离  $y$  方向, 破坏了表观上实验配置. 如原先为  $y(xz)x$  配置, 现在可能存在  $y'(xz')x$  配置. 选取坐标系  $x'//x$ ,  $y'$  与  $y$  成  $\theta$  角, 那末坐标变换  $(xyz) \rightarrow (x'y'z')$  为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (R_{ij}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

相应的喇曼张量按下式变换:

$$[\alpha'] = \hat{R}[\alpha]\hat{R}^{-1}, \quad \hat{R}^{-1} = \hat{R}^T.$$

$\alpha$ -磷酸锂单晶属于  $C_6^2$  对称性, 在晶体学坐标系  $(xyz)$  下其喇曼张量元按点群  $C_6^2$  的不可约表示分类如下:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & d \\ c & d & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & c \\ -d & c & 0 \end{pmatrix};$$

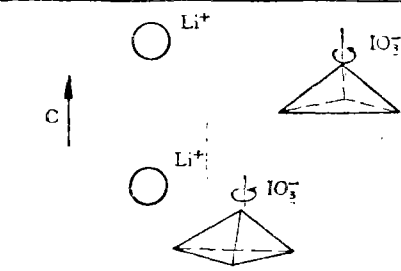
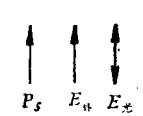

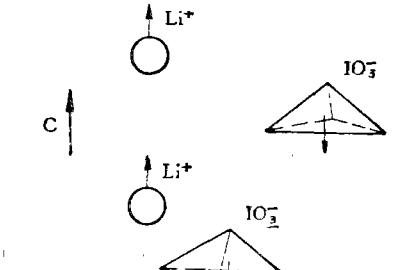
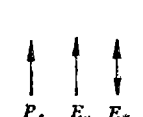

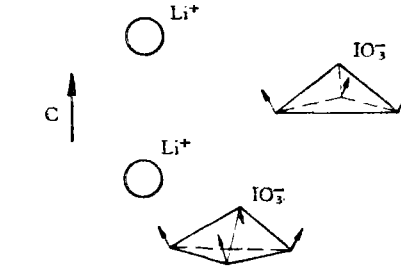
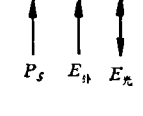
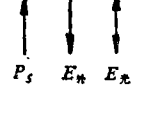
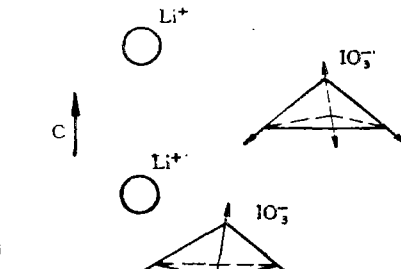
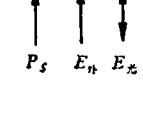
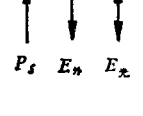
$$\begin{matrix} A_1(z) & E_1(x) & E_1(y) \\ \begin{pmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} f & -e & 0 \\ -e & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \\ E_2 & E_2 \end{matrix}$$

对于  $(x'y'z')$  坐标系, 喇曼张量变成

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a + (b-a)\sin^2\theta & \frac{b-a}{2}\sin 2\theta \\ 0 & \frac{b-a}{2}\sin 2\theta & a + (b-a)\cos^2\theta \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 & c\sin\theta & c\cos\theta \\ c\sin\theta & d\sin 2\theta & d\cos 2\theta \\ c\cos\theta & d\cos 2\theta & -d\sin 2\theta \end{pmatrix}.$$

$$\begin{matrix} A_1(z') & E_1(x') \end{matrix}$$

表 4 静电场作用下  $\alpha$ -磷酸锂晶体的喇曼谱线强度变化与相应的振动模式示意图(在  $y(ox)x$  配置下)

振动波数与振动模	加异号电压1.5kV 时谱线强度变化	加同号电压1.5kV 时谱线强度变化
 $\nu_{\text{ext}} = 144 \text{cm}^{-1}$	 增强	 不变
 $\nu_{\text{ext}} = 238 \text{cm}^{-1}$	 增强	 不变
 $\nu_2 = 356 \text{cm}^{-1}$	 增强	 不变
 $\nu_1 = 790 \text{cm}^{-1}$	 减弱	 减弱

注: C——晶体  $c$  轴方向;  $P_s$ ——自发极化方向;  $E_{\text{ext}}$ ——施加外电场方向;  $E_{\text{光}}$ ——入射光的电矢量方向。

$$\begin{pmatrix} 0 & -d \sin \theta & -d \cos \theta \\ -d \sin \theta & c \sin 2\theta & c \cos 2\theta \\ -d \cos \theta & c \cos 2\theta & -c \sin 2\theta \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} e & f \cos \theta & -f \sin \theta \\ f \cos \theta & -e \cos^2 \theta & \frac{e}{2} \sin 2\theta \\ -f \sin \theta & \frac{e}{2} \sin 2\theta & -e \sin^2 \theta \end{pmatrix},$$

$$\begin{matrix} E_1(y') & E_2 \\ \begin{pmatrix} f & -e \cos \theta & e \sin \theta \\ -e \cos \theta & -f \cos^2 \theta & \frac{f}{2} \sin 2\theta \\ e \sin \theta & \frac{f}{2} \sin 2\theta & -f \sin^2 \theta \end{pmatrix} & E_2 \end{matrix}$$

这样,原先为零值的矩阵元,现在不为零,出现“串线”现象,以及  $TO$  模与  $LO$  模混合现象。

4. 在静电场作用下,  $\alpha$ -磷酸锂单晶喇曼谱线强度发生变化情况比较复杂,依赖于入射光与散射光的偏振态以及施加电压的极性。我们在表 4 中列出  $y(\sigma\sigma)x$  实验配置下谱线强度变化情况以及相应的点阵振动方式示意图。从中可以看到施加电压极性对谱线强度的影响,还可以看到  $c$  向外电场对于与具有沿  $c$  向振动或绕  $c$  向转动的那些振动方式相联系的谱线的强度影响较大。

5. 由于空间电荷稳态分布的建立需要一定时间(靠离子及杂质缺陷迁移来建立空间电荷分布),所以必然出现弛豫现象。这是在  $\alpha$ -磷酸锂其它物理量测试过程中都观察到的。不同样品,由于生长层分布不同,弛豫过程快慢差别很大。

6.  $\alpha$ -磷酸锂晶体  $a$  向旋光性很弱,而且施加电场时不改变旋光本领,因此旋光性不会引起“串线”现象。

我们十分感谢石油化工科学研究院王宗明和姜玉春同志,他们为我们提供了使用喇曼谱仪的方便以及给予大力协作,使本实验才有可能完成。韩大星同志对本工作给予热情支持,李荫远同志为我们提供了表 4 中  $\alpha$ -磷酸锂晶体点阵振动模图解分析,周棠同志为我们精心制备谱图相片,在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] W. E. Dasent, *J. Chem. Soc.*, Part II, (1960), 2429.
- [2] R. Claus, *Z. Naturforsch.*, **24a** (1969), 1733.
- [3] L. Couture, *Compt-Rend. Acad. Sci.*, **269** (1969), 1278.
- [4] W. Otaguro, *Phys. Rev.*, **B1** (1970), 2818.
- [5] J. P. Misset *et al.*, *Solid State Commun.*, **20** (1976), 443.
- [6] W. Otaguro *et al.*, *Phys. Rev.*, **B4** (1971), 4542.
- [7] L. A. Kulevsky *et al.*, "Light scattering by polaritons in  $\text{LiIO}_3$ " in proceedings of the third Inter. Conf. on Light scattering in solids (Edited M. Bolkanski, Flammarion sciences) (1975), 462.
- [8] M. Peyrard *et al.*, *Solid state commun.*, **16** (1975), 227.
- [9] 杨楨等, *物理学报*, **24** (1975), 1.
- [10] 中国科学院原子能研究所, *物理学报*, **25** (1976), 129.
- [11] 朱谦等, *物理学报*, **26** (1975), 115.



- [12] 麦振洪, 物理学报, **24** (1975), 385.
- [13] 顾本源等, 物理学报, **26** (1977), 293.
- [14] 赵世富等, 物理学报, **28** (1979), 305.
- [15] 顾本源等, 中国科学, 1979, 5, 447.
- [16] 李铁城等, 中国科学, 1978, 2, 150.

## INFLUENCE ON THE RAMAN SPECTRA OF $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> SINGLE CRYSTALS BY THE APPLICATION OF AN ELECTROSTATIC FIELD

YANG HUA-GUANG    LI CHEN-XI    GU BEN-YUAN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

In this paper, the influence on the Raman spectra of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> single crystals by the application of a DC electric field parallel to the  $z$ -axis of the crystal are reported. It was observed that the Rayleigh scattering intensity increased remarkably by the action of the DC field. For the Raman scattering, the so-called "spillover" of spectral lines was found, i.e. the general selection rules for the first-order Raman scattering were "confused" by the application of the DC field. It was also found that in the arrangement  $y(xz)x$  the intensity of the "spillover" line  $\nu_1 = 790 \text{ cm}^{-1}$  (corresponding to the symmetrically stretching mode of the internal vibrations of the IO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion) was increased under the action of a DC field with the same sign as that of crystal polarity. In this case, the time relaxation of the increase in the scattering intensity existed. With the arrangement  $y(zz)x$ , the intensities of four Raman lines were obviously changed under the action of a DC field with opposite sign to that of the crystal polarity.