

c 向静电场作用下 α -LiIO₃ 单晶的喇曼谱“串线”和谱线强度改变的机理

杨华光 李晨曦 许政一

(中国科学院物理研究所)

1982 年 8 月 23 日收到

提 要

在 c 向静电场作用下, α -LiIO₃ 单晶的喇曼谱发生“串线”, 并且谱线强度改变. 本文分析了这一现象的起因: 由于离子输运引起的空间电荷涨落使 α -LiIO₃ 单晶的极化率张量和喇曼张量主轴方向发生涨落. 前者产生 $o \leftrightarrow c$ 光散射, 散射光再发生一次喇曼散射, 造成喇曼谱“串线”和谱线强度的改变; 后者直接造成喇曼谱“串线”和谱线强度的变化. 前者的贡献远大于后者.

文献 [1] 报道了加 c 向静电场对 α -LiIO₃ 单晶喇曼谱的影响. 本文选择最佳实验条件, 重新作了实验研究, 并解释了实验结果.

表 1 c 向静电场引起的 α -LiIO₃ 单晶喇曼谱的“串线”和强度变化

谱线波数 (cm ⁻¹)	谱 线 的 相 对 强 度				$y(xy)x$	
	$y(xz)x$		$y(zx)x$		$y(xy)x$	
	$V=0$	$V_+ = 2.6\text{kV}$	$V=0$	$V_+ = 2.6\text{kV}$	$V=0$	$V = 2.6\text{kV}$
98	42 [△]	39	0 [△]	6	≫100	100
148	2*	21	44	26	0 [△]	2
180	43	27	2*	6	3*	6
238	0*	2	6	2	0	0
330	102	75	14*	25	14*	30
340	<u>36</u>	<u>30</u>	×	×	×	×
347	<u>36[△]</u>	<u>34</u>	×	×	63	46
358	<u>0*</u>	<u>23</u>	45	27	0 [△]	4
460	4.5	2	0	0	0	0
765	0	0	0	0	30	24
769	62	46	17*	21	0*	33
795	8*	98	≫100	>100	0 [△]	16
848	46	29	0*	5	2.5 [△]	5

说明: $V=0$ 时的强度数字右上角未加记号者为该配置下应该观察到的谱线, 加记号者为按一阶喇曼谱选择定则应禁戒的线, 其中记号“*”和“△”的意义见文中说明. 数邻近峰合成宽峰时, 强度不易定准者在数字下划横线标记, 而强度无法确定者以×代替数字. 不同配置的强度值不能比. 使用的样品与文献 [1] 的样品相同, 但经 X 射线衍射定向, 轴方位准确至 $\pm 10'$, 用功率为 150mW 的氩离子激光器的 4880 Å 线激发.

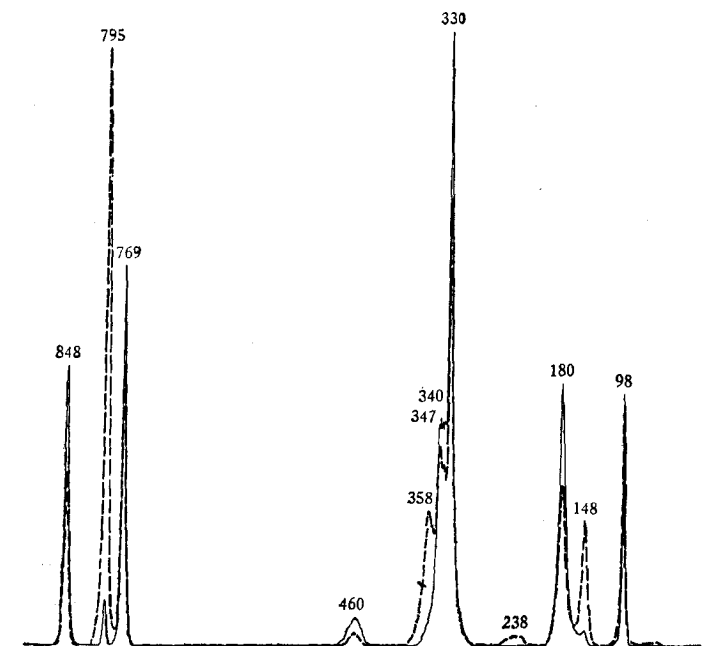


图1 c 向静电场对 $y(xz)x$ 配置喇曼谱的影响 实验条件同表1说明;样品 c 向厚度为 1cm;
实线为 $V=0$ 时的喇曼谱;虚线为加 $V_+=2.6\text{kV}$ 时的喇曼谱

我们加较强的静电场和使入射激光束照射于样品靠近负电极部位作实验,电场对喇曼光谱的影响非常明显.结果可以概括如下:

1. 对每一种几何配置,加同号电压(以 V_+ 表示)后可以记录到一些喇曼谱线,未加静电场时这些谱线在该几何配置下不出现,但必至少在一个其它几何配置下存在.也就是说静电场引起了喇曼光谱的“串线”,见表1和图1.在本文中所有谱线波数全部采用文献[2]的结果.

2. 加同号电压后,每一几何配置的原有谱线强度均发生变化.(1)凡是按一阶喇曼散射选择定则应在该配置出现的谱线,加电压后强度降低.(2)凡是在该配置由于晶体错取向引起的弱线,加电压后其强度增强(见表1和图1),只有 $y(xz)x$ 配置的 98cm^{-1} 线例外,后面将对之作出解释.

3. 静电场引起的“串线”的出现和谱线强度的改变均有一很长的弛豫过程.其弛豫行为可用和 $o \longleftrightarrow c$ 散射弛豫行为^[3,4]一样的唯象表达式描写.

4. $o \longleftrightarrow c$ 散射越强的部位,静电场对喇曼谱的影响也越大.特别是在靠近负电极的部位,静电场对喇曼谱的影响常常最显著.图2是加同号电压后样品各部位的 $y(xz)x$ 配置的 795cm^{-1} 线的强度增量与 $o \longleftrightarrow c$ 散射强度的对应关系.

5. 加异号电压(以 V_- 表示)喇曼光谱的变化不明显,只有加较高的电压 ($V_- = 2.45\text{kV}$),入射激光束照射于负电极附近时, $y(xz)x$ 配置的 795cm^{-1} 线(加同号电压时增强最显著的线)强度才略有增强¹⁾.

1) 文献[1]中加异号电压的结果不正确,它是由于光源不稳造成的.

晶体的极化率张量可按晶格振动的正则坐标 Q_k 展开,保留到线性项有^[5]

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} Q_k = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \alpha_{ij}^k Q_k, \quad (1)$$

其中 α_{ij}^0 为通常的线性极化率张量. α_{ij}^k 为喇曼张量.

α - LiIO_3 中离子输运引起的晶体主轴涨落使得 α_{ij}^0 在晶体原来的主轴坐标系(喇曼散射配置以它作为参考坐标系)中具有非零的非对角元,因而发生了 $o \longleftrightarrow e$ 散射^[4]. 在 c 向厚度为 1cm 的样品上加 $V_+ = 2\text{kV}$ 的直流电压, $o \longleftrightarrow e$ 光散射的散射效率可高达 30%. 散射光很强,它再发生一次喇曼散射,此喇曼散射强度仍在可观范围. 这种二次散射是静电场引起喇曼散射串线的原因之一. 选取 xyz 为固定于晶体的坐标系, z 在晶体的 c 向,若观测的是 $y(xz)x$ 配置,由于 $o \longleftrightarrow e$ 散射光的偏振方向相对于入射光偏振方向改变 90° ,发生二次散射时相当于混入了 $k'(zz)x$ 配置的谱线, k' 为 $o \longleftrightarrow e$ 散射光波矢方向. 因为 k' 在 xy 平面内,所以 $k'(zz)x$ 配置的谱线也就是 $y(zz)x$ 配置的谱线,只是其强度比后者略弱而已. 结果加静电场后, $y(zz)x$ 配置的谱线出现于 $y(xz)x$ 配置中,同时 $y(xz)x$ 配置中由于晶体错取向而出现的 $y(zz)x$ 配置的弱谱线的强度显著加强. 在表 1 中这些线以“*”标出,它们的强弱与 $y(zz)x$ 配置的谱线强弱很好对应,表明了上述解释的合理性. 由于发生 $o \longleftrightarrow e$ 散射,使得加静电场后晶体中的电位移矢量在 x 方向的人射光强度减弱,因此 $y(xz)x$ 配置的强谱线强度减弱. 图 1 也与以上解释一致.

晶体的取向涨落同样能改变 α_{ij}^k 的对称形式. 设 z' 为晶体的瞬时局部主轴方向, z' 在 xyz 坐标系中以极角 θ , φ 描写. 由于 x' 轴的选取不影响喇曼张量的形式,可以选取 x' 轴在 zz' 平面内. 坐标系 xyz 可看作是由坐标系 $x'y'z'$ 绕 y 轴转 $-\theta$ 角,再绕 z 轴转 $-\varphi$ 角得到. 在 xyz 坐标系中,喇曼张量 α^k 可由变换

$$\alpha^k = \hat{R}_1(\varphi) \hat{R}_2(\theta) \alpha^{k'} \hat{R}_2(\theta)^T \hat{R}_1(\varphi)^T \quad (2)$$

得到,其中

$$\hat{R}_1(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_2(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3)$$

矩阵有上角标 T 者为转置矩阵, $\alpha^{k'}$ 为 $x'y'z'$ 坐标系中喇曼张量,其按 c_6 的不可约表示分类的标准矩阵形式已在文献[2]中给出. 每个对称矩阵 α^k 的六个独立矩阵元均不为零. 例如对于 $A_1(z)$ 为

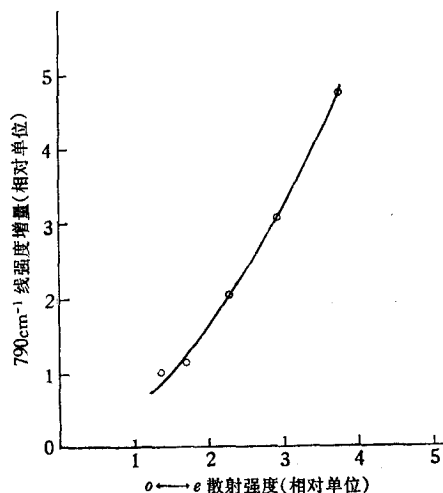


图2 加同号电压 1kV, 样品各部位的 $y(xz)x$ 配置的 795cm^{-1} 线强度增量与 $o \longleftrightarrow e$ 散射强度的对应关系 样品 c 向厚度为 1cm

$$\begin{pmatrix} a - (a-b) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi & -\frac{a-b}{2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi & -\frac{a-b}{2} \sin 2\theta \cos \varphi \\ -\frac{a-b}{2} \sin^2 \theta \sin 2\varphi & a - (a-b) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi & -\frac{a-b}{2} \sin 2\theta \sin \varphi \\ -\frac{a-b}{2} \sin 2\theta \cos \varphi & -\frac{a-b}{2} \sin 2\theta \sin \varphi & a - (a-b) \cos^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (4)$$

以上的 θ, φ 是时间和空间的函数, a, b 为 $A_1(z')$ 矩阵的对角元. 因此加静电场后, 对于例如 $y(xy)x$ 配置不单是 E_2 有贡献, $A_1(z), E_1(x), E_1(y)$ 对之也有贡献, 即 $y(zz)x$ 和 $y(xz)x$ 配置的谱线均“串入”了加静电场后的 $y(xy)x$ 配置. 一般的结论是: 对于 $y(xy)x, y(zz)x$ 和 $y(xz)x$ 三种配置中的任意一个, 加静电场后, 串入了另两种配置的谱线. 表 1 中标有“*”者有一部分来自此种机制的贡献, 标有“△”者则完全来自此种机制的贡献.

晶体取向涨落并不造成晶体对称性的降低^[6], 所以加静电场后未见有非激活模出现.

从表 1 的结果看, 二次散射的贡献远较 α_{ij}^k 涨落的贡献为大. 例如 $y(xz)x$ 配置的 98cm^{-1} 线是由晶体错取向引起的. $V=0$ 时它很强, 加静电场后由于二次散射, 强度应降低, 另一方面 α_{ij}^k 涨落使 $y(xy)x$ 配置的谱线混入 $y(xz)x$ 配置中, 应使它增强. 实验结果是强度减小, 这表明二次散射的作用大. 加静电场后 $y(xz)x$ 配置中的 795cm^{-1} 线远较 $y(xy)x$ 配置中的该线为强, 是二次散射作用大的另一例证.

加异号电压时 $o \longleftrightarrow c$ 散射强度一般较加同号电压时小一个量级, 表明加异号电压引起的 α_{ij}^0 涨落很小. 而晶体取向涨落引起的 α_{ij}^0 和 α_{ij}^k 的相对改变该是同量级的, 所以加异号电压对喇曼散射的影响很小.

张鹏翔、刘玉龙和熊季午等同志在实验工作中给予很大帮助, 谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] 杨华光、李晨曦、顾本源, 物理学报, **28** (1979), 509.
- [2] W. Otaguro, E. Wiener-Avnear, C. A. Arguello and S.P.S. Porto, *Phys. Rev. B*, **4** (1971), 4542.
- [3] 杨华光, 物理学报, **29** (1980), 1039.
- [4] 许政一、杨华光、李荫远, 中国科学 A 辑, (12) (1982), 1102.
- [5] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, Chap. 3, (1977).
- [6] 顾世杰、李荫远, 物理学报, 待发表.

MECHANISM OF THE “SPILLOVER” OF RAMAN SPECTRAL LINES AND THE CHANGE OF THEIR INTENSITIES IN α -LiIO₃ SINGLE CRYSTAL UNDER THE ACTION OF A DC FIELD

Yang Hua-guang Li Chen-xi Xu Zheng-yi
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The “spillover” of the Raman spectral lines and the change of their intensities were observed in α -LiIO₃ single crystal under the action of a DC field. They are due to the fluctuation of the polarizability tensor and the Raman tensor of α -LiIO₃ single crystal during the transportation of ions. The former induces the $o \longleftrightarrow e$ scattering. Sequently, if this $o \longleftrightarrow e$ scattering light acts as an incident beam to produce Raman scattering, the phenomena mentioned above could occur. The latter brings about the phenomena directly. The former mechanism is predominant.