

$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体的光折变对喇曼光谱的影响

刘思敏 张光寅 吴仲康 李冠告 冯尚婷 张家民

(南开大学物理系)

赵家鼐 徐良瑛

(天津大学基础科学系) (中国科学院上海硅酸盐研究所)

1982年12月29日收到

提 要

我们观察到了 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体中某些几何配置下十分异常的喇曼光谱现象。这一现象是与该晶体光折变后出现的异常光散射现象相联系的。

一、引 言

1978年, Nippus 和 Claus^[1] 曾研究了 LiNbO_3 晶体的光折变对喇曼散射强度的影响。最近, Семенов 等人^[2] 和 Kolesov 等人^[3] 曾分别研究了 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体的 $E(L0)$ 纵声子的喇曼光谱与掺 Fe 浓度^[2] 和激发光波长^[3] 的依赖关系。

我们对掺 Fe 浓度为 0.05% 的三块不同厚度的 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体样品进行了 24 种几何配置下的喇曼光谱的测量, 发现了在某些几何配置下十分异常的喇曼光谱现象。并观察到了在偏振方向垂直于 z 方向的人射激光沿 x (或 y) 方向射入晶体的情况下, 在透射的激光束二侧, 沿 y (或 x) 方向对称分布着两个强的散射光瓣, 其偏振方向为 z 方向 (即与原入射光束的偏振正交)。这一实验事实可以解释上述我们测量到的喇曼光谱的异常现象。

二、实 验 结 果

我们用北京第二光学仪器厂生产的 WFL-1 型激光喇曼分光光度计对易光折变的掺 Fe 浓度为 0.05% 的 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 三块不同厚度 (两块尺寸为 $10 \times 3 \times 8 \text{ mm}^3$, 另一块尺寸为 $6 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$) 的晶体样品分别进行了 24 种几何配置下的喇曼光谱的测量。入射激光是氩离子激光器输出的波长为 $4880 \text{ \AA}$, 输出功率约 300 mW。经光学系统后照射到样品上的功率约 100 mW。观察到的喇曼光谱的异常现象主要有:

1. 在 $x(yz)y$ 和 $y(xz)x$ 两种几何配置下, 按照 Loudon 的单轴晶体的散射效率公式^[4] 计算和纯 LiNbO_3 晶体的实验结果, 应当出现 $E(T0) + E(L0)$ 模, 可是, 对 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体样品, 却主要出现 $A_1(T0)$ 模, 但仍保留有 $E(T0)$ 模的痕迹, 如图 1 所示。并且以下模频率均略向高波数移动:

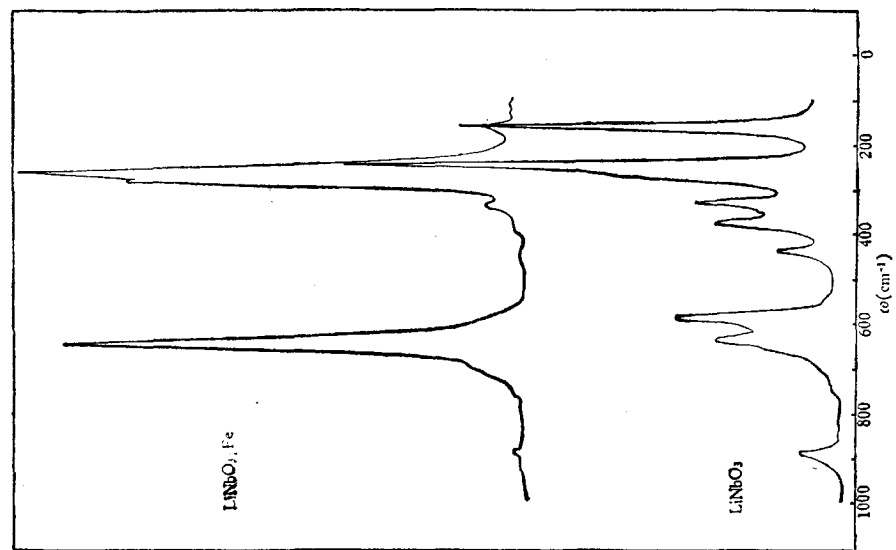


图 1 $y(xz)y$ 和 $y(xz)x$ 配置下的 LiNbO_3 :Fe 与 LiNbO_3 的喇曼光谱

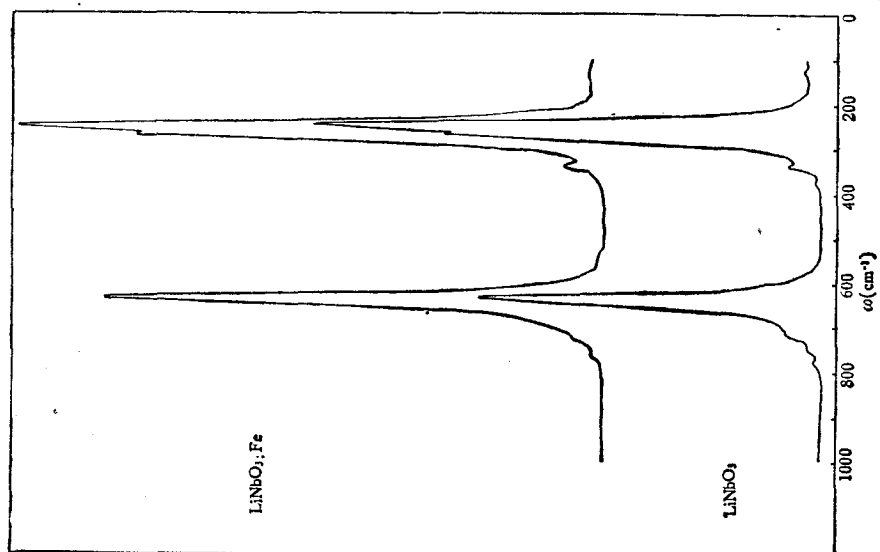


图 2 $x(xz)x$ 和 $y(xz)x$ 配置下的 LiNbO_3 :Fe 与 LiNbO_3 的喇曼光谱

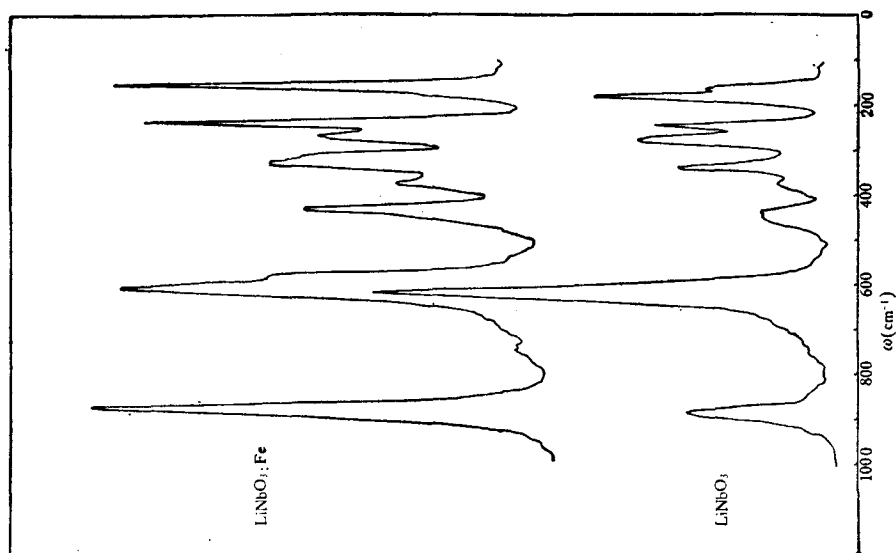


图 3 $y(xx)x$ 几何配置下的 LiNbO_3 :Fe 与 LiNbO_3 的喇曼光谱

$E(T0): 155\text{cm}^{-1} \rightarrow 160\text{cm}^{-1};$

$A_1(T0): 255\text{cm}^{-1} \rightarrow 259\text{cm}^{-1}, 276\text{cm}^{-1} \rightarrow 280\text{cm}^{-1}, 633\text{cm}^{-1} \rightarrow 640\text{cm}^{-1}.$

2. 当入射光波矢 $\mathbf{K}_i$ 、偏振 $\mathbf{e}_i$ 与散射光波矢 $\mathbf{K}_s$ 、偏振 $\mathbf{e}_s$ 互换时, 互换前后, 喇曼光谱一般是不等效的. 例如: $x(yz)y$ 和 $y(xz)x$ 两种几何配置下的异常现象在 $y(zy)x$ 和 $x(zx)y$ 两种几何配置下完全不出现. 所以, 对 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体的全部几何配置不是 12 种而是 24 种. 但对纯 LiNbO_3 来说, 则只存在 12 种几何配置, 即当 $\mathbf{K}_i \rightleftharpoons \mathbf{K}_s$ 和 $\mathbf{e}_i \rightleftharpoons \mathbf{e}_s$ 互换前后, 一般是等效的.

3. 在 $x(zx)y$ 和 $y(zy)x$ 的几何配置中的 $A_1(T0)$ 模, 633cm^{-1} 模的强度高于 276cm^{-1} , 低于 255cm^{-1} ; 而纯 LiNbO_3 中此模强度低于 276cm^{-1} , 更低于 255cm^{-1} , 如图 2 和表 1 所示.

表 1 $A_1(T0)$ 模的相对强度

相对强度	255cm^{-1}	276cm^{-1}	633cm^{-1}
纯 LiNbO_3	1	0.74	0.62
$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$	1	0.79	0.84

4. 在 $y(xx)z$ 几何配置下, $E(L0)$ 模 880cm^{-1} 的强度很强(如图 3 所示).

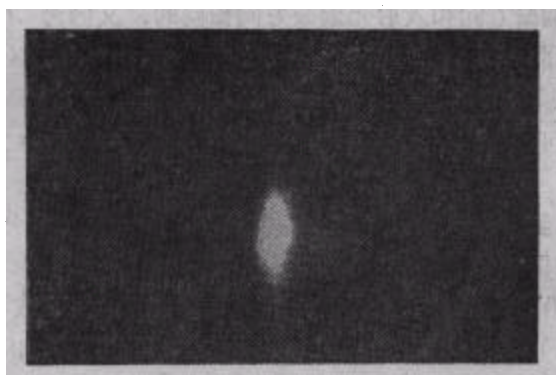
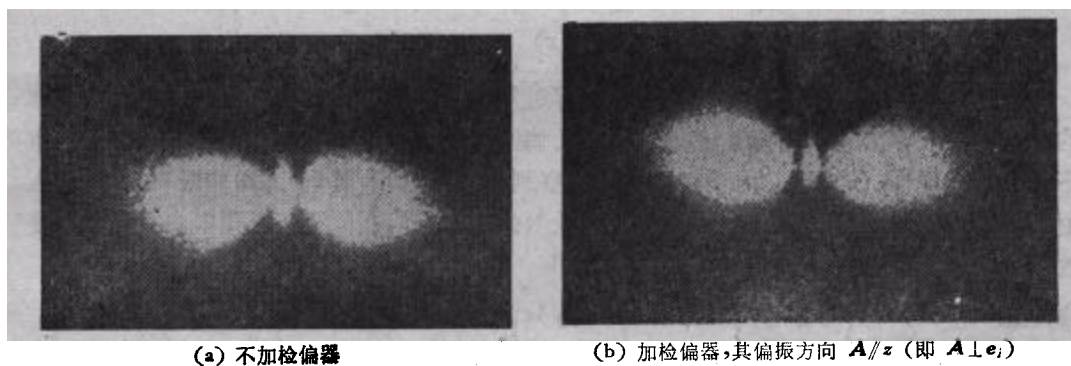


图 4 当 $\mathbf{K}_i \parallel \mathbf{y}, \mathbf{e}_i \parallel \mathbf{x}$ 时的异常光散射现象

其它配置下均未观察到明显的异常现象。

除了上述观察到的异常喇曼光谱现象外,还观察到如下异常的光散射现象:

当入射激光沿 y 方向入射(x 方向偏振)到晶体上时,在透射光束的两侧出现两个对称的散射光瓣(沿 x 方向分布),此两个散射光瓣的偏振方向恰与入射光的偏振方向垂直(即沿 z 方向)。散射光瓣的积分光强大约是全部透射光束强度的三分之二,如图 4 所示。入射激光沿 x 方向入射(y 方向偏振)到晶体上时,可观察到与上述类似的光散射现象。而当入射激光的偏振方向平行于 z 方向时,也观察到另两个对称的散射光瓣(沿 z 方向分布),但散射光瓣的偏振方向与入射光的偏振方向相同。当入射光沿 z 方向入射到晶体上时,无上述异常的光散射现象。

三、讨 论

1. 用上述异常光散射现象即可解释喇曼光谱中的异常现象 1 和 2。因为 LiNbO_3 晶体的喇曼张量 ($c_3//z; \sigma_z//y$) 为^[4]

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ A_1(z) & E(x) & E(y) \end{array}$$

可以看到, $A_1(z)$ 模的喇曼张量中只有对角项才不为 0, 又根据 Loudon 的单轴晶体的喇曼散射效率公式^[4]可知, 必须是入射光偏振方向与散射光偏振方向相同的几何配置下才可能出现 $A_1(z)$ 模。由于在实验中观察到, 当 x 方向入射(y 方向偏振)和 y 方向入射(x 方向偏振)的情况下, 出现 z 偏振的双散射光瓣, 这样, 在原几何配置中就应当在喇曼的激发光中再迭加 e_z 为 z 成分的新配置, 即

$$\begin{array}{l} \text{原配置} \quad x(yx)y \quad x(yz)y \quad x(yx)z \quad x(yy)z \quad y(xz)x \quad y(xy)x \quad y(xy)z \quad y(xx)z \\ \text{迭加配置} \quad x(zx)y \quad x(zz)y \quad x(zx)z \quad x(zy)z \quad y(zz)x \quad y(zy)x \quad y(zy)z \quad y(zx)z \end{array}$$

在以上八组原配置中, 只有原配置为 $x(yz)y$ 和 $y(xz)x$ 这两种配置下出现的新迭加配置才是散射光偏振方向和入射光偏振方向相同的。又因为 $A_1(T0)$ 模的散射效率高, 因而在这两种几何配置下就会由原来仅出现 $E(T0) + E(L0)$ 模变成主要出现 $A_1(T0)$ 模, 并保留有 $E(T0)$ 模的痕迹。

有些模频率略向高波数移动的原因看来与光折变形成的沿 z 方向的强电场的存在有关。

在其它配置下, 虽然喇曼的激发光的偏振也有 y 成分 $\rightarrow z$ 成分, 或 x 成分 $\rightarrow z$ 成分的变化, 但喇曼激活的仍为 E 模, 因而没有喇曼光谱的明显变化。

由于当入射光沿偏振方向时虽有另一种形式的散射光瓣形成, 但散射光的偏振方向不变, 因此, 在 $y(zy)x$ 和 $x(zx)y$ 两种几何配置下就不会出现如 $x(yz)y$ 和 $y(xz)x$ 两种几何配置下出现的喇曼光谱的异常现象。当 $K_i \rightleftharpoons K_s$, $e_i \rightleftharpoons e_s$ 互换前后, 喇曼光谱一般是不等效的, 也可用上述的道理说明。

2. $A_1(T0)$ 模中的 633 cm^{-1} 强度增强,看来是与光折变后的强电场存在有关. 因为 633 cm^{-1} 的 $A_1(T0)$ 模属于两个铌酸根 (NbO_3^{1-}) 的同步键伸缩运动¹⁾, (氧平面沿 z 方向, 铌和氧沿 z 与氧平面反向运动). 由于光折变形成的 z 方向的强电场会影响到 $\text{Nb}-\text{O}$ 键的价电子云的分布, 这样铌与氧平面之间的相对振动显然会受到明显影响. 因而谱线强度由于电场强度的变化而发生明显变化.

3. 在 $y(xx)z$ 几何配置下, 880 cm^{-1} 的 $E(L0)$ 纵模强度增强是与 Семенов 等人^[2] 所阐述的由于光折变形成的强电场引起电光系数改变的理论一致的, 但与他们报道的其它 $E(L0)$ 模的喇曼谱线的强度表现相反.

参 考 文 献

- [1] M. Nippus and K. Claus, *Z. Naturforschung*, **33a**(1978), 924.
- [2] A. E. Семенов, E. B. Черкасов, *Физика Твёрдого тела*, **22** (1980), 1892.
- [3] B. A. Kolesov, A. E. Semyonov and E. V. Cherkasov, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **50**(1981), 551.
- [4] R. Loudon, *Adv. Phys.*, **13**(1964), 423.

THE INFLUENCE OF PHOTO-INDUCED REFRACTIVE INDEX CHANGE ON RAMAN SPECTRA OF $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ CRYSTALS

LIU SI-MIN ZHANG GUANG-YIN WU ZHONG-KANG LI GUAN-GAO

FENG SHANG-TING ZHANG JIA-MIN

(Department of Physics, Nankai University)

ZHAO JIA-NAI

(Department of Fundamental Science, Tianjin University)

XU LIANG-YING

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Obvious anomalous phenomenon in Raman spectrum of $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ crystals for some scattering geometry has been observed. The phenomenon is associated with the anomalous light scattering process occurred after photo-induced refractive index change in crystals.

1) 何进、张光寅、张春平, 铌酸锂与钽酸锂简正振动模型的分析, 全国第一届固体光学性质学术讨论会1982年11月.