

LiNbO₃:Fe 晶体的光折变对喇曼 光谱的影响 (II)*

刘思敏 张光寅 吴仲康 黄志明

(南开大学物理系)

徐 良 瑛

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1984 年 12 月 3 日收到

提 要

继文献[1]之后,我们又研究了掺 Fe 浓度为 0.07% 的 LiNbO₃:Fe 晶体的光折变对喇曼光谱的影响. 发现在 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 配置下出现异常. 这可以由异常声子的极化电场与光折变在晶体中形成的强空间电荷场的相互作用来解释.

一、引 言

在文献[1]中,我们曾研究了掺 Fe 浓度为 0.05% 的 LiNbO₃:Fe 晶体的光折变对喇曼光谱的影响,发现在 $x(yz)y$ 和 $y(xz)x$ 两种配置下主要出现 $A_1(\text{TO})$ 模,而纯 LiNbO₃ 却出现 $E(\text{TO})$ 和 $E(\text{LO})$ 模. 这种异常的喇曼光谱现象可以用 σ 光入射时出现的 90° 变偏振的异常光散射解释.

本文又研究了掺 Fe 浓度为 0.07% 的 LiNbO₃:Fe 晶体的光折变对喇曼光谱的影响,发现在 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 两种配置下出现由异常声子 $E(\text{TO} + \text{LO})$ 混合模变成 $A_1(\text{TO})$ 模的异常现象,这可以解释为由于异常声子的极化电场与光折变后在晶体中形成的强空间电荷场的相互作用而使异常声子的极化方向变为与晶体的光轴 z 相平行. 此时应当伴随着在光折变区各向异性的晶格畸变.

我们还分析了不同浓度的 LiNbO₃:Fe 晶体的喇曼光谱出现异常的原因及相互关系. 对掺 Fe 浓度和光折变程度对 880cm^{-1} $E(\text{LO})$ 模和 633cm^{-1} $A_1(\text{TO})$ 模的强度的影响提出了初步看法.

二、实 验 结 果

本实验仍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掺 Fe 浓度为 0.07% (深棕色)的两块同样尺寸($5.1 \times 6.0 \times 8.2\text{mm}^3$)的 LiNbO₃:Fe 晶体样品(晶体

* 中国科学院科学基金资助的课题.

为 $x-y-z$ 切割,定向精度为 $\pm 1^\circ$ 分别进行了 24 种几何配置下的喇曼光谱测量。在光谱仪的入射狭缝前装有扰乱器,它消除了光谱仪的不同偏振响应。入射激光波长为 $4880 \text{ \AA}$ 的氩离子激光,功率约为 250 mW ,经光学系统后照射到样品上的功率约为 50 mW ,观察到的喇曼光谱的异常现象主要有:

1. 在 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 两种配置下,按照 Loudon 的单轴晶体散射效率公式^[2]的计算结果^[3]和纯 LiNbO_3 的实验结果,应当出现异常声子 $E(\text{TO} + \text{LO})$ 的混合模,但对掺 Fe 浓度为 0.07% 的样品却出现了 $A_1(\text{TO})$ 模,如图 1 所示。随着样品掺 Fe 浓度的升高,出现这一异常现象所需要的人射激光功率阈值明显降低(纯 LiNbO_3 需 1 W ,掺 Fe 浓度 0.05% 的样品需 100 mW 以上,掺 Fe 浓度 0.07% 的样品只需 30 mW),所保留的 $E(\text{TO} + \text{LO})$ 混合模的痕迹也越来越少。对于同样掺 Fe 浓度的样品,颜色深的 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 之比高)样品比颜色浅的更容易出现异常。

2. 在 $x(yz)y$ 和 $y(xz)x$ 两种配置下,要观察到在文献 [1] 中所述的异常现象 ($E(\text{TO}) + E(\text{LO}) \rightarrow A_1(\text{TO})$),对掺 Fe 浓度为 0.05% 的样品,在样品上的入射激光功率只需 50 mW 以上,但对掺 Fe 浓度为 0.07% 的样品,却需要 100 mW 以上。

3. 在 $x(zz)y$ 和 $y(zz)x$ 配置下,对掺 Fe 浓度为 0.07% 的样品,与文献 [1] 中的结果一样,也观察到了 633 cm^{-1} 的 $A_1(\text{TO})$ 模的明显增强。特别是在 $y(xx)z$, $x(yy)z$, $x(yx)y$, $y(xy)x$ 配置下, 633 cm^{-1} 的 $A_1(\text{TO})$ 模均为其余所有模的强度的三倍以上。而

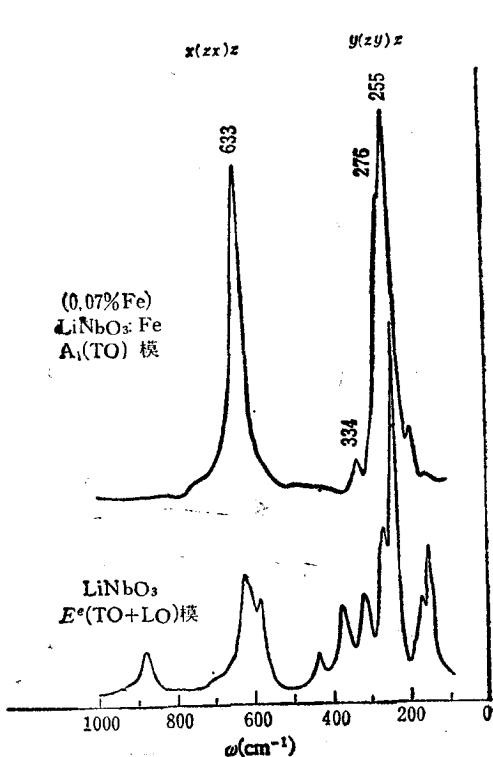


图 1

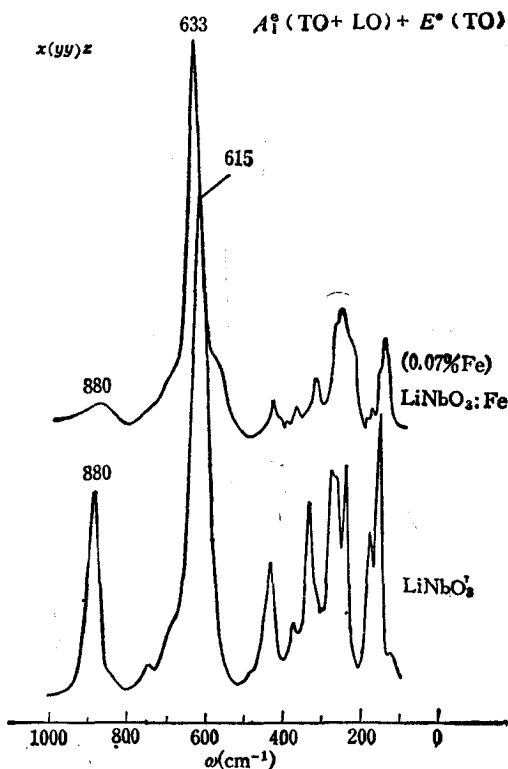


图 2

且对于 $y(xx)z$, $x(yy)z$ 两种配置, 纯 LiNbO_3 只出现 615cm^{-1} 峰, (它是由 $\theta = 0^\circ$ 的 580cm^{-1} $E(\text{TO})$ 模到 $\theta = 90^\circ$ 的 633cm^{-1} $A_1(\text{TO})$ 模在方向色散曲线中对应 $\theta = 45^\circ$ 的频率值), 而在掺 Fe 浓度为 0.07% 的样品中, 此峰却移到了 633cm^{-1} , 见图 2 及表 1.

4. 入射波矢 k_i 沿 z 方向的大多数配置中, 880cm^{-1} 的 $E(\text{LO})$ 模明显增强, 如图 3 及表 1 所示.

表 1 $615(633)\text{cm}^{-1}$ 和 880cm^{-1} 峰的相对强度 ($I_{615\text{cm}^{-1}} = 1$).

样 品	(cm^{-1})	$x(yy)z$	$z(yy)x$	$y(xx)z$	$z(xx)y$
纯 LiNbO_3	615	2.2	1.5	2.6	2.1
	880	0.9	0.6	0.8	1.0
(0.07%Fe)	615 (633)	4.2	2.5	3.6	1.5
	880	0.5	4.5	0.7	4.5

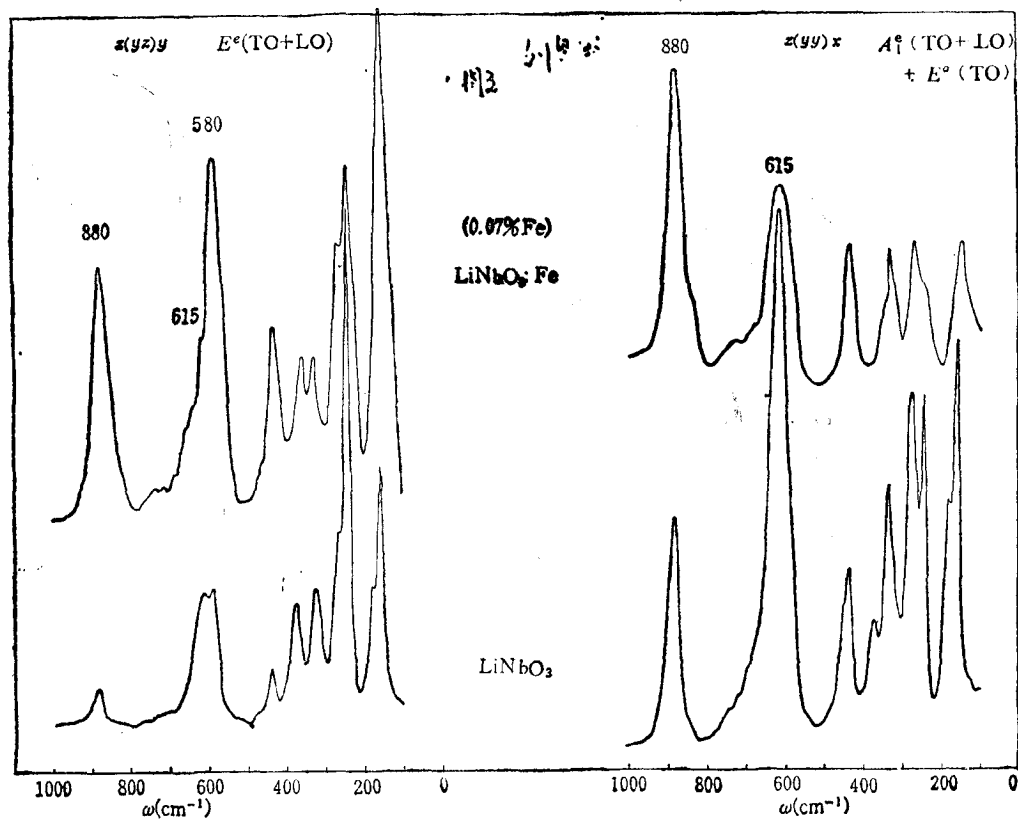


图 3

此外, 我们还观察到, 对于深棕色的掺 Fe 浓度为 0.07% 的样品, σ 光入射时也出现文献[1]中所观察到的小角散射光瓣, 但由于样品对蓝光吸收很强, 此小角散射光瓣强度十分微弱.

三、讨 论

1. 在 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 配置下出现异常的原因

根据极性晶格振动模的极化电场理论^[4,5], 在直角散射所考虑的波矢量值范围内, 寻常声子所伴随的极化电场为零, 异常声子所伴随的极化电场一般不为零, 极化电场 $\mathbf{E}$ 的方向是平行于声子波矢 $\mathbf{k}$ 的, 只有当声子波矢 $\mathbf{k}$ 与晶体的 z 轴夹角 $\theta = 0^\circ$ 和 90° 时, 横向异常声子的极化电场才为零.

又根据文献[6]的实验结果, 掺 Fe 的 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体发生光折变后, 在光折变区有空间电荷场或束缚电荷场存在, 电荷主要集中在光折变区的边缘, 正电荷分布在负 z 方向 ($\mathbf{P}_z$ 的负端), 负电荷分布在正 z 方向. 正负电荷在光折变区形成一内电场.

LiNbO_3 晶体的 $A_1(z)$ 模和 $E(x, y)$ 模 (括号中为声子的极化方向) 均为极性晶格振动模. 极性晶格振动模是能产生电偶极矩的晶格振动模. 如上所述, 它应当伴随有极化电场.

由于在 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 配置下本应出现异常声子 $E(\text{TO} + \text{LO})$ 的混合模, 此时 $\theta = 45^\circ$, 所以它伴随有极化电场. 又因为此极化电场 $\mathbf{E}$ 平行于声子波矢 $\mathbf{k}$, 所以在这两种配置下的极化电场都存在 z 分量, 因而就会与在光折变区形成的 z 方向的空间电荷场相互作用, 其结果必使异常声子的极化方向发生偏转.

根据黄昆方程^[4,5]和喇曼散射的选择定则, 喇曼活性的极性晶格振动模的极化矢量 $\mathbf{P}$ 与它所伴随的极化电场 $\mathbf{E}$ 之间的关系为

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}, \quad (1)$$

式中 α 为喇曼散射张量.

将(1)式写成矩阵形式

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

已知 LiNbO_3 的喇曼散射张量为^[2]

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

设在散射平面 yz 上异常声子的极化矢量 $\mathbf{P}$ 与 y 轴的夹角为 β , 则

$$\tan \beta = \frac{P_z}{P_y} = \frac{\alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z}{\alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z}. \quad (3)$$

$$d(\operatorname{tg} \beta) = \frac{\partial \operatorname{tg} \beta}{\partial E_z} \cdot dE_z. \quad (4)$$

由(4)式便可求得由于极化电场与光折变区的空间电荷场相互作用而导致的 β 角的变化。

通过计算,得到

$$d(\operatorname{tg} \beta) = \frac{(\alpha_{xz}\alpha_{yy} - \alpha_{yz}\alpha_{xy})E_y}{(\alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z)^2} \cdot dE_z. \quad (5)$$

将喇曼张量 $E(y)$ 的相应张量元代入(5)式的分子

$$\alpha_{xz}\alpha_{yy} - \alpha_{yz}\alpha_{xy} = -d^2 < 0$$

故

$$dE_z < 0 \rightarrow d(\operatorname{tg} \beta) > 0 \rightarrow \beta \uparrow (\beta \rightarrow 90^\circ).$$

对散射平面为 xz 的情况亦可得到同样结果。

如上所述,在光折变区形成的空间电荷场是沿着负 z 方向的,因此,极化电场与空间电荷场相互作用的结果等于在极化电场的 E_x 分量上迭加了一个负的 z 方向的电场,即 $dE_z < 0$,其结果就会使得 β 角增大,即极化矢量 $\mathbf{P}$ 向 z 方向偏转。又由于光折变形成的空间电荷场的强度为 10^4V/cm 以上^[7,8],它远大于极化电场的 E_x 分量,因而它很容易使得 β 变为 90° ,即与 z 轴相平行。当异常声子的极化矢量 $\mathbf{P}$ 平行于 z 轴时,它就成为 A 模了。

但是,此时声子的极化方向并不与声子的波矢 $\mathbf{k}$ 相垂直,即便是声子的极化矢量 $\mathbf{P}$ 与晶体的 z 轴相平行,也应当出现 $A_1(\text{TO} + \text{LO})$ 混合模,可是为什么只出现 $A_1(\text{TO})$ 模呢?这一方面是因为纵模的散射截面都比较小,与横模相比,强度要弱得多,再则由文献[9]可知, LiNbO₃的 $A_1(\text{TO})$ 模的频率为 $255, 276, 334, 633 \text{cm}^{-1}$; $A_1(\text{LO})$ 模的频率为 $275, 333, 436, 876 \text{cm}^{-1}$, $A_1(\text{LO})$ 模的前两个频率与 $A_1(\text{TO})$ 模的两个频率十分接近,难以分辨,再加上光折变对某些纵模强度的影响,使得 $A_1(\text{LO})$ 模在这里未被观察到。

那么,为什么在24种几何配置中,只有 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 这两种配置下才出现这种异常现象呢?因为:

(1) 寻常声子伴随的极化电场为零,所以凡是只出现寻常声子 $E^\circ(\text{TO})$ 的配置当然不会出现这种异常;

(2) 对于散射平面为 xy 的配置,虽然也出现异常声子 $A_1(\text{TO})$ 或 $E(\text{LO})$,它也伴随有极化电场,但因此极化电场只有 E_x 和 E_y 分量,因而也就不可能与 z 方向的空间电荷场相互作用;

(3) 对于入射波矢 $\mathbf{k}_i$ 沿 z 方向的8种配置,尽管在入射光辐照下,晶体的 z 方向也出现空间电荷场^[6],但根据 LiNbO₃晶体电光系数的计算^[10],当电场平行于 z 轴,入射光波矢也平行于 z 轴时,没有电光效应,因而也就不会引起双折射率的变化,故此时不存在光折变。虽然这时在晶体的 z 轴两端也存在空间电荷场,但由于我们使用的晶体在 z 方向是最长的(8.2 mm),晶体内部沿 z 方向的光通道的每一个断面的边缘上并不存在空间电荷场,根据电介质中的静电学原理^[11],对于晶体内部的异常声子可以忽略这个空间电荷场的影响。

(4) 对于 o 光入射时出现异常声子的几何配置, 由于 o 光入射时所形成的光折变区的空间电荷场比 e 光入射时要弱得多, 因而异常声子所伴随的极化电场与空间电荷场的相互作用也就远没有 e 光入射时明显。

而 e 光入射时出现异常声子的几何配置恰恰只有 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 两种。这两种配置下出现的异常现象表明, 在异常声子的极化电场与空间电荷场的作用下, $A_1(z)$ 模的喇曼张量出现了不等于零的非对角元 α_{zx} 或 α_{zy} , 而 $E(x)$ 或 $E(y)$ 中本来不为零的喇曼张量元 α_{xx} 或 α_{yy} 此时却变为零了。这意味着, 这时在光折变区一定伴随着各向异性的晶格畸变。

2. 比较和分析不同掺 Fe 浓度的 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 晶体出现异常的原因及其相互关系。

文献[8]指出, 光折变灵敏度依赖于掺 Fe 浓度和 Fe^{2+} 离子浓度, 但在不同的热处理条件下, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的绝对浓度是偶然的。在最佳的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例条件下, 光折变灵敏度随总掺 Fe 浓度的增加而增加, 直到 0.08at% Fe 时达到极大值, 然后则由于光学吸收的增加而受到限制。

这说明, 光折变灵敏度与掺 Fe 浓度和 Fe^{2+} 离子浓度都有关, 但究竟哪个因素是主要的, 应作具体分析。

对于掺 Fe 浓度为 0.05% 的样品在 $x(yz)y$ 和 $y(xz)x$ 配置下所观察到的异常 ($E(\text{TO}) + E(\text{LO}) \rightarrow A_1(\text{TO})$)^[1], 如上所述, 是由于 o 光入射使晶体发生光折变后出现 90° 变偏振的异常光散射所致。显而易见, 凡掺 Fe 浓度高于某值 (它至少低于或等于 0.05%) 的样品均存在着 $o \rightarrow e$ 的异常光散射, 也就是说, 光折变的灵敏度是容易满足的。但随着 Fe^{2+} 离子浓度的升高, 样品颜色加深, 它对蓝光的吸收增强, 这样 $o \rightarrow e$ 后, 被强烈吸收的 e 光所引起的二次散射便明显减弱。这就是掺 Fe 浓度为 0.07% 的深棕色样品对这一异常并不敏感的原因。所以观察到这种异常喇曼光谱所需要的人射激光功率的阈值便主要受到 Fe^{2+} 离子浓度的限制, 会随它的升高而明显增高。

而掺 Fe 浓度为 0.07% 的样品在 $x(zx)z$ 和 $y(zy)z$ 配置下所观察到的异常 (异常声子 $E(\text{TO} + \text{LO}) \rightarrow A_1(\text{TO})$) 是由于异常声子的极化电场与光折变后在晶体中形成的强空间电荷场的相互作用所致。这就是说, 对于在同样配置下的异常声子, 晶体中的光折变越强, 这种异常就应当越明显。我们已经知道, 晶体的光折变灵敏度随着掺 Fe 浓度和 Fe^{2+} 离子浓度的升高而提高, 所以, 这两种配置下出现异常所需要的人射激光功率阈值便会随着掺 Fe 浓度和 Fe^{2+} 离子浓度的升高而降低。(但这两种因素中哪种是主要的, 我们准备通过实验进一步研究确定。)

以上事实表明, 在 $x(yz)y$, $y(xz)x$ 配置下和 $x(zx)z$, $y(zy)z$ 配置下所出现的喇曼光谱异常虽然都是起源于光折变, 但又有各自的成因。因而观察到异常所需要的人射激光功率阈值对掺 Fe 浓度和 Fe^{2+} 离子浓度就会有不同的依赖关系。

3. 掺 Fe 浓度及光折变程度对 880cm^{-1} $E(\text{LO})$ 模和 633cm^{-1} $A_1(\text{TO})$ 模强度的影响。

由图 3 和表 1 可知, 880cm^{-1} $E(\text{LO})$ 模在不存在光折变(z 入射)时, 强度随掺 Fe 浓度升高而增强, 但却因光折变存在(x, y 入射)而减小。这样我们就可以对表 1 中所列配置将掺 Fe 浓度及光折变程度对喇曼光谱的影响分离开来。实验结果表明, 二者的影响因不同模而异, 例如: 615cm^{-1} 就与 880cm^{-1} 恰恰相反, 这与每个模的振动方式有关。

通过比较和分析不同掺 Fe 浓度的样品和纯 LiNbO_3 的 24 种配置下的喇曼光谱, 可以看出, 633cm^{-1} 的 $A_1(\text{TO})$ 模对光折变程度十分敏感. 原因正如文献 [1] 中我们所分析的, 是由于这种模的振动方式最容易受到由光折变所形成的 z 方向的强空间电荷场的影响. 在掺 Fe 浓度为 0.07% 的样品中, 正如在实验结果 3 中所述, 在 $y(xx)z$, $x(yy)z$, $x(yx)y$, $y(xy)x$ 配置下, 633cm^{-1} 的 $A_1(\text{TO})$ 模均为其余所有模强度的三倍以上. 甚至在纯 LiNbO_3 中, 当入射功率较强时, 也容易得到在 $y(xy)x$ 配置下 633cm^{-1} 明显增强的实验结果. 因此, 我们可以说, 当 $\theta = 90^\circ$ 时, 只要存在光折变, 633cm^{-1} 的 $A_1(\text{TO})$ 模便会出现(其强度依赖于光折变的程度), 不管选择定则是否允许它存在. 这就容易解释当 x 或 y 入射时, 根据一级喇曼散射的选择定则只应当出现 E 模的配置中, 为什么也会程度不同地出现 633cm^{-1} 的 $A_1(\text{TO})$ 模了. 至于在掺 Fe 浓度为 0.07% 的样品中, 当 $\theta = 45^\circ$ 时也出现 633cm^{-1} (本来应出现 615cm^{-1}) 的 $A_1(\text{TO})$ 模, 而且它的强度明显高于其它模, 其原因估计也与异常声子的极化电场和光折变后形成的空间电荷场的相互作用有关.

工作中曾与王华馥、蓝国祥和陈亭副教授作过有益的讨论, 温金珂副教授和李兵同志对实验工作给予支持, 表示感谢.

参 考 文 献

- [1] 刘思敏等, 物理学报, **33**(1984), 105.
- [2] R. Loudon, *Adv. Phys.*, **13**(1964), 423.
- [3] 刘思敏、张光寅, 物理学报, **32**(1983), 657.
- [4] H. Poulet and J. P. Mathieu, *Vibration Spectra and Symmetry of crystals*, Translated by A. Simievic, Gordon and Breach, Science publishers, Inc., (1976).
- [5] 方俊鑫、陆栋主编, 固体物理学, 上海科学技术出版社, (1980).
- [6] 温金珂等, 南开大学学报(自然科学版), (1-2)(1980), 46.
- [7] P. A. Korotkov *et al.*, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **52**(1982), 342.
- [8] Y. V. Vladimirtsev *et al.*, *Ferroelectrics*, **22** (1978), 653.
- [9] R. Claus *et al.*, *Light Scattering by Phonon-Polaritons*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1975).
- [10] 蒋民华编, 晶体物理, 山东科学技术出版社, (1980).
- [11] C. 3. 福里斯 A. B. 李英列娃著, 普通物理学, 高等教育出版社, 第二卷 (1958).

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 HUANG ZHI-MING

(Department of Physics, Nankai University)

..... XU LIANG-YING

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Following our previous work [1], the influence of photo-induced refractive index change on Raman spectra of LiNbO_3 crystals doped with 0.07% Fe has been further studied. Anomalous phenomenon appeared in $x(zx)z$ and $y(zy)z$ geometry. This can be explained as the result of interaction between the polarization electrical field of extraordinary phonon and the strong space charge field forming after photo-induced refractive index change in the crystals.