

# 钽酸锂晶体的喇曼光谱及其方向色散的测定

李冠告 蓝国祥 李 兵 王华薇  
(南开大学物理系)

## 提 要

为了测定钽酸锂电晶体异常声子的方向色散,我们找到一种较为满意的直角散射几何配置,制备了十个不同取向的样品,并为消除内反射光引起的附加散射,在样品表面上镀了增透膜,获得了波矢与光轴成不同夹角时的一系列寻常声子和异常声子的喇曼光谱。对这些喇曼光谱进行了识别,认定了四个  $A_1$  光学声子和九个  $E$  光学声子,确定了十三个异常声子方向色散支。由于全部异常声子的散射峰能始终一起出现在同一喇曼光谱中,使得异常声子方向色散的确定一目了然。最后用单轴晶体异常声子方向色散公式计算了异常声子的方向色散曲线,实验与理论计算相当符合。

## 一、引 言

钽酸锂( $\text{LiTaO}_3$ )的喇曼光谱已有若干报导<sup>[1,2]</sup>,但识谱问题尚未完全解决,各文献中所述论点还有分歧。至于钽酸锂异常声子方向色散的测定,仅有 Penna 等<sup>[3]</sup>人采用的前方喇曼散射的报导,在他们报导的波矢与光轴成不同夹角时的一系列喇曼光谱中,全部异常声子的散射峰始终没能一起出现在同一谱图中。他们认为,由于某种原因使钽酸锂晶胞发生畸变,导致其对称性降低为  $C_3$ ,所以  $A_1$  极性光学模不再是四个而是九个,异常声子的方向色散支不再是十三支而是十八支。这种认定是否确切就值得考虑。

在本工作中,我们找到一种直角散射的几何配置,在这种配置下获得的波矢与光轴成不同夹角的一系列喇曼光谱中,包含了全部异常声子的散射峰,使异常声子方向色散的确定一目了然。此外,为了消除内反射光引起的附加散射,在通光面上镀了增透膜,这就克服了附加散射与入射光的喇曼散射混淆在一起所造成的困难。

多原子晶体长波长极性晶格振动的色散理论是 Merten<sup>[3]</sup> 在黄昆理论<sup>[4]</sup> 的基础上建立起来的。由这个理论得到了单轴晶体极性声子的频率  $\omega$  与波矢  $\mathbf{K}$  之间的关系式,即色散关系。结果表明寻常声子的频率与波矢的大小和方向都无关。异常声子的色散关系为

$$\left[ \varepsilon_{\perp} \prod_{i=1}^{r_{\perp}} \frac{\omega_{\perp L_i}^2 - \omega^2}{\omega_{\perp T_i}^2 - \omega^2} \right] \sin^2 \theta + \left[ \varepsilon_{\parallel} \prod_{j=1}^{r_{\parallel}} \frac{\omega_{\parallel L_j}^2 - \omega^2}{\omega_{\parallel T_j}^2 - \omega^2} \right] \cos^2 \theta = 0, \quad (1)$$

其中  $\varepsilon_{\perp}$  和  $\varepsilon_{\parallel}$  分别为光轴方向和垂直光轴方向的光学介电常数,  $\omega_{\perp L}$  和  $\omega_{\perp T}$  分别为偏振方向平行于光轴的声子的纵振动频率和横振动频率,也就是  $A_1$  模的振动频率,  $\omega_{\perp L}$  和  $\omega_{\perp T}$  分别为  $E$  模的纵振动频率和横振动频率,  $r_{\perp}$  为  $A_1$  极性光学声子的数目,而  $r_{\parallel}$  为  $E$  极性光

学声子的数目。上式中只包含波矢与光轴的夹角  $\theta$ ，因而只存在波矢方向引起的色散，称为异常声子的方向色散。(1)式是  $\omega^3$  的  $(r_{\parallel} + r_{\perp})$  次幂的方程，所以有  $(r_{\parallel} + r_{\perp})$  个异常声子方向色散支。

钽酸锂铁电相的空间群为  $O_{3v}^{21}$ ，点群为  $O_{3v}$ ，每个初基晶胞中包含两个  $\text{LiTaO}_3$  分子。根据群论分析，在  $\Gamma$  点光学声子的分类为  $4A_1 + 9E + 5A_2$ 。 $A_1$  和  $E$  声子是红外活性的，为极性声子，也是喇曼活性的。 $A_2$  声子是红外不活性的，为非极性声子，也是喇曼不活性的。所以钽酸锂晶体有十三个异常声子方向色散支。

## 二、散射几何配置的选择

为了测定钽酸锂异常声子的方向色散，我们找到了一种直角散射几何配置，如图 1 所示。晶体的  $YZ$  面是散射平面， $\mathbf{K}_i$  为入射光的波矢， $\mathbf{K}_s$  为散射光的波矢，声子波矢  $\mathbf{K}$  与光轴  $Z$  的夹角为  $\theta$ 。为了判断在这种特定几何配置下，喇曼光谱中会出现什么声子的散射峰，需要利用 London 给出的单轴晶体极性声子散射效率的计算公式<sup>[6]</sup>

$$S = A \left[ \sum_{\rho, \sigma, \tau = x, y, z} e_i^{\rho} R_{\sigma\rho}^{\tau} (\alpha p^{\tau} + \beta k^{\tau}) e_s^{\sigma} \right]^2, \quad (2)$$

上式中  $A$  为与几何配置无关的项， $e_i^{\rho}$  和  $e_s^{\sigma}$  分别为入射光和散射光的偏振单位矢量在主轴  $\sigma$  和  $\rho$  上的分量， $p^{\tau}$  和  $k^{\tau}$  为声子的偏振单位矢量和波矢单位矢量在主轴  $\tau$  上的分量。喇曼张量  $R_{\sigma\rho}$  也标了角标  $\tau$  表明此分量属于  $\tau$  偏振方向的喇曼张量矩阵。 $\alpha$  为常数， $\beta$  与极化电场强度成正比。

在图 1 所示的几何配置下，寻常声子的偏振矢量沿  $X$  轴，故声子的偏振单位矢量  $\mathbf{p}$  为  $[1, 0, 0]$ 。异常声子的偏振矢量在  $YZ$  面上，与波矢  $\mathbf{K}$  成  $\theta$  角，其声子的偏振单位矢量  $\mathbf{p}$  为  $[0, \sin(\varphi - \theta), \cos(\varphi - \theta)]$ 。声子波矢的单位矢量  $\mathbf{k}$  为  $[0, \sin \theta, \cos \theta]$ 。入射光和散射光偏振方向的选取分两种情况：

(1) 入射光的偏振方向垂直于散射平面，散射光的偏振方向平行于散射平面，即所谓  $SP$  配置。在此配置下， $\mathbf{e}_i$  为  $[1, 0, 0]$ ， $\mathbf{e}_s$  为  $[0, \cos(45^\circ - \theta), \sin(45^\circ - \theta)]$ 。

(2) 入射光和散射光的偏振方向都垂直于射散平面，即所谓  $SS$  配置。在此配置下， $\mathbf{e}_i$  和  $\mathbf{e}_s$  皆为  $[1, 0, 0]$ 。

$O_{3v}$  点群的喇曼张量为

$$A_1(Z): \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \quad E(Y): \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \quad E(-X): \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

将以上数据代入(2)式，计算结果列于表 1。由表 1 可知，采用图 1 所示的  $SP$  配置，可获得寻常声子( $E_g$ )的喇曼光谱；采用  $SS$  配置则可获得异常声子的喇曼光谱。这样就把寻常声子和异常声子的喇曼散射完全分开了，并且全部异常声子的散射始终能一起出现在

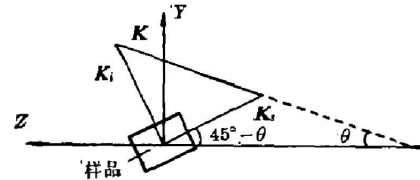


图 1 直角喇曼散射的几何配置  
Fig. 1 Right-angle Raman scattering geometry

同一谱图中,使异常声子方向色散的确一目了然。

为了识别喇曼光谱,我们还记录了  $X(ZZ)Y$  配置的喇曼光谱,在此喇曼光谱中只有  $A_{1T}$  声子的散射。

表 1 钽酸锂晶体在图 1 所示的几何配置下的喇曼散射效率

Table 1 Raman scattering efficiency of  $\text{LiTaO}_3$  for case of the scattering geometry in Fig. 1

| $\theta$   | 几何配置 | 寻常声子 ( $E_T$ ) 的<br>散射效率   | 异常声子的散射效率  |                                 |                        |                                 |
|------------|------|--|--|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|
|            |      |  | 横的异常声子<br>( $E_T$ )  | 纵的异常声子<br>( $E_L$ )             | 横的异常声子<br>( $A_{1T}$ ) | 纵的异常声子<br>( $A_{1L}$ )          |
| 一般角度       | SP   | $\Delta\alpha^2 [c \cos(45^\circ - \psi) + d \sin(45^\circ - \psi)]^2$ | 0  |                                 |                        |                                 |
|            | SS   | 0  | $\Delta \{c[\alpha \sin(\phi - \theta) + \beta \sin \theta] + a[\alpha \cos(\phi - \theta) + \beta \cos \theta]\}^2$ |                                 |                        |                                 |
| $0^\circ$  | SP   | $\frac{1}{2} \Delta \alpha^2 (c+d)^2$                                  | 0  |                                 |                        | 0                               |
|            | SS   | 0  | $\Delta c^2 \alpha^2$  |                                 |                        | $\Delta a^2 (\alpha + \beta)^2$ |
| $90^\circ$ | SP   | $\frac{1}{2} \Delta \alpha^2 (c-d)^2$                                  |  | 0                               | 0                      |                                 |
|            | SS   | 0  |  | $\Delta c^2 (\alpha + \beta)^2$ | $\Delta a^2 \alpha^2$  |                                 |

### 三、实验、结果与分析

我们按照图 1 所示几何配置的要求制备了样品。为了获得波矢与光轴成不同夹角的一系列喇曼光谱,制备了十个不同取向的样品,其入射面与光轴的夹角在  $0^\circ$  到  $45^\circ$  之间,每  $5^\circ$  间隔一个。为了消除出射面内反射光引起的附加散射,在样品的通光面上镀了增透膜 ( $\text{SiO}_2$ ),使其反射率减小到 2% 左右。

激发光为氩离子激光器的  $514.5 \text{ nm}$ , 功率约  $130 \text{ mW}$ 。喇曼光谱仪为 Hilger E612 型。

我们记录的  $X(ZZ)Y$  喇曼光谱示于图 2,由它认定了四个  $A_1$  横光学声子 ( $A_{1T}$ ),其频率列于表 2。

用 SP 配置记录了  $\theta$  角从  $0^\circ$  到  $90^\circ$  的一系列寻常声子 ( $E_T$ ) 的喇曼光谱,示于图 3。由它们认定了八个寻常声子,其频率为表 2 中前八个数值。从这一系列喇曼光谱看到,寻常声子的频率确实不随波矢方向而改变。

用 SS 配置记录了  $\theta$  角从  $0^\circ$  到  $90^\circ$  的一系列异常声子的喇曼光谱,示于图 4。由表 1 可知,在  $\theta$  为  $0^\circ$  的异常声子喇曼光谱中应该出现四个  $A_1$  纵光学声子 ( $A_{1L}$ ) 和几个  $E$  横光学声子 ( $E_T$ ) 的散射峰。在该谱图中除去上面已认定的  $E_T$  声子的散射峰,剩下的就应该是  $A_{1L}$  声子的散射峰。比较图 3 和图 4 中  $\theta$  为  $0^\circ$  的喇曼光谱,发现图 4 比图 3 多了四个波数为 352、400、759、875 的散射峰。这四个峰有  $A_{1L}$  声子的,但不一定都是  $A_{1L}$  声子的。我们认定波数为 352、400、875 三个峰是  $A_{1L}$  声子的。从整个图 4 看到,全部异常声子方向色散支的完整确定(详见后面叙述)要求在  $250 \text{ cm}^{-1}$  附近应有两个峰;而图 4 中这个峰又比图

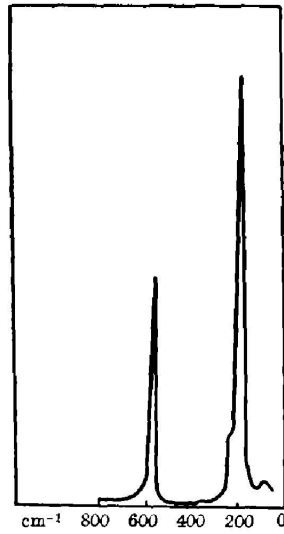


图2 钽酸锂晶体  $A_1$  横光学声子的喇曼光谱, X(ZZ)Y 配置

Fig. 2 Raman spectra of the  $A_1$  transverse optical phonons in  $\text{LiTaO}_3$  crystal, X(ZZ)Y

3 中的强得多; 这表明图 4 中这个峰可能是两个声子散射的叠加, 其中一个已认定为  $E_T$  声子 ( $253 \text{ cm}^{-1}$ ), 另一个则认定为  $A_{1L}$  声子 ( $250 \text{ cm}^{-1}$ )。这样一来,  $759 \text{ cm}^{-1}$  峰就应该是  $E_T$  声子的, 它在图 3 中没有出现, 可能是在 SP 配置下其散射效率太小的缘故, 上述四个  $A_{1L}$  声子的频率和一个  $E_T$  声子的频率都列入表 2。

再由表 1 可知,  $\theta$  为  $90^\circ$  的异常声子喇曼光谱中, 应该出现四个  $A_1$  横光学声子 ( $A_{1T}$ ) 和九个  $E$  纵光学声子 ( $E_L$ ) 的共十三个散射峰, 但实际上只出现了十个峰。前面已经认定波数为 201、253、354、602 是  $A_{1T}$  声子的, 剩下的波数为 278、377、457、677、759、877 就应该是  $E_L$  声子的。这样  $E_L$  声子还少三个, 这三个可借助于方向色散支的走向来确定。其中一个与  $457 \text{ cm}^{-1}$  峰交叠, 其频率定为  $465 \text{ cm}^{-1}$ 。另外两个与  $201 \text{ cm}^{-1}$  峰交叠, 其频率分别定为  $187 \text{ cm}^{-1}$  和  $210 \text{ cm}^{-1}$ 。这样就完成了九个  $E_L$  声子的认定, 其频率列于表 2 中。

识谱中还有 80 到 100 波数区域的峰的认定问题, 这个峰比较宽, 并且在各种配置下的喇曼光谱中都出现。Claus 等<sup>[7]</sup> 在研究与钽酸锂同构的铌酸锂 ( $\text{LiNbO}_3$ ) 的喇曼光谱时也观察到这个宽带结构, 他们发现温度从 290 K 降到 133 K, 其它散射峰都变窄, 但这个宽带结构没有什么变化, 他们把这个宽带结构解释为一种差频带。在我们的钽酸锂高温喇曼光谱实验中<sup>[8]</sup> 可以看出, 升温对这个结构的宽度也没有什么影响。因此我们也不把这个峰看成

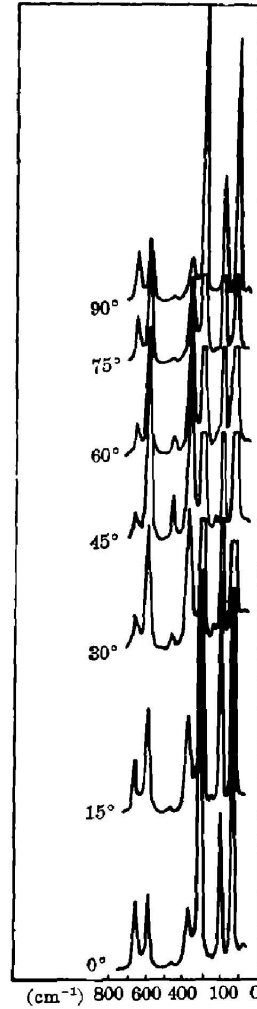


图3 钽酸锂晶体寻常声子的喇曼光谱

Fig. 3 Ordinary phonon Raman spectra of  $\text{LiTaO}_3$  crystal

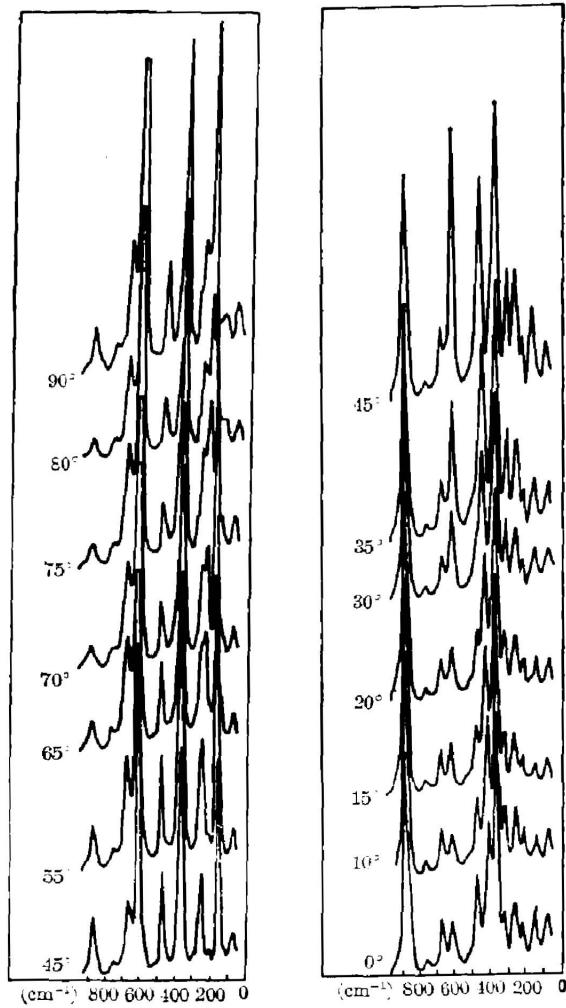


图4 钽酸锂晶体异常声子的喇曼光谱  
Fig. 4. Extraordinary phonon Raman spectra of LiTaO<sub>3</sub> crystal

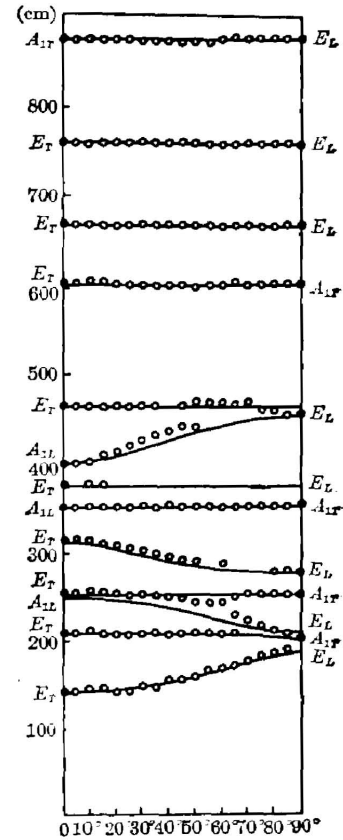


图5 钽酸锂晶体异常声子的方向色散支  
Fig. 5 Directional dispersion branches of the extraordinary phonons in LiTaO<sub>3</sub> crystal

是声子的一级喇曼散射。

现在说明异常声子方向色散支的确定。大部分方向色散支的确定是一目了然的, 只有个别色散支的确定需要作一些说明。第三支  $250\text{ cm}^{-1}$  的  $A_{1L}$  到  $210\text{ cm}^{-1}$  的  $E_L$  的确定, 主要根据  $65^\circ$  到  $80^\circ$  等几个角度的喇曼光谱, 在这些谱图中, 在  $250\text{ cm}^{-1}$  和  $210\text{ cm}^{-1}$  之间出现了一个峰, 表明在这个区间存在着一个方向色散支。当  $\theta$  小于  $65^\circ$  时, 这个峰与  $253\text{ cm}^{-1}$  峰交叠, 当  $\theta$  大于  $80^\circ$  时又与  $201\text{ cm}^{-1}$  峰交叠。第七支是频率不变的一支, 当  $\theta$  为  $0^\circ$  时, 同频率 ( $377\text{ cm}^{-1}$ ) 的寻常声子的存在是无疑的 (见图 3)。从图 4 看出, 第六支是散射峰较强的色散支, 所以第七支的散射峰几乎被第六支的所掩盖, 但始终还可以看到, 如图 4 中箭头所示。这样就完成了十三个异常声子方向色散支的认定, 这十三个色散支在  $\theta$  为  $0^\circ$  和  $90^\circ$  两端的声子, 在表 2 中已用横线联系起来了, 并且标明了色散支的编号。

表 2 极性光学声子的频率( $\text{cm}^{-1}$ )  
Table 2 Frequency of the polar optical phonons ( $\text{cm}^{-1}$ )

| $E_T$<br>( $\omega_{1T}$ ) | $E_L$<br>( $\omega_{1L}$ ) | $A_{1T}$<br>( $\omega_{PT}$ ) | $A_{1L}$<br>( $\omega_{PL}$ ) |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 142                        | 1 — 187                    |                               |                               |
| 208                        | 2                          | 210                           |                               |
|                            | 201                        | 3                             | 250                           |
| 253                        | 4                          | 253                           |                               |
| 313                        | 5 — 278                    |                               |                               |
|                            |                            | 354                           | 6 — 352                       |
| 377                        | 7 — 377                    | 8                             | 400                           |
|                            | 357                        |                               |                               |
| 465                        | 9 — 465                    |                               |                               |
| 600                        | 10                         | 602                           |                               |
| 667                        | 11 — 667                   |                               |                               |
| 759                        | 12 — 759                   |                               |                               |
|                            | 877                        | 13                            | 875                           |

把表 2 中的数据代入(1)式, 计算了异常声子的方向色散曲线, 计算结果在图 5 中用实线表明, 圆点为从图 4 的喇曼光谱中得到的实验点, 可以看出实验与理论计算相当符合。

#### 四、结 论

我们对钽酸锂晶体采用特定的直角散射几何配置, 获得了波矢与光轴成不同夹角的一系列寻常声子喇曼光谱和一系列异常声子喇曼光谱。对这些喇曼光谱进行了识别, 比较圆满地认定了四个  $A_1$  光学声子和九个  $E$  光学声子, 并确定了十三个异常声子方向色散支。我们的实验结果与把钽酸锂晶体的对称性确定为  $O_h^3$  的群论预言一致, 与 Penna 等<sup>[9]</sup>的实验结果是有所不同的。

#### 参 考 文 献

- [1] L. P. Kaminov, W. D. Johnston Jr.: *Phys. Rev.*, 1967, **160**, No. 3 (Aug), 519.
- [2] A. F. Penna, A. S. Chaves *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1976, **13**, No. 11 (Jun), 4907.
- [3] L. Merten; *Z. Naturforsch.*, 1967, **22a**, No. 3 (Mar), 359.
- [4] M. Born, K. Huang; *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, (Clarendon Press., 1954).
- [5] S. C. Abranams, J. L. Bernstein; *Phys. Chem. Solid*, 1967, **28**, No. 9 (Sep), 1685.
- [6] R. Loudon; *Advances in Phys.*, 1964, **13**, No. 52 (Oct), 423.
- [7] R. Claus *et al.*; *Z. Naturforsch.*, 1972, **27a**, No. 7 (Jul), 1187.
- [8] 兰国祥, 李冠告等; *物理学报*, 1981, **30**, No. 11 (Nov), 1543.

## Raman spectra of $\text{LiTaO}_3$ crystal and directional dispersion of extraordinary phonons

LI GUANGAO LAN GUOXIANG LI BING AND WANG HUAFU

(*Department of Physics, Nankai University*)

(Received 20 September 1982)

### Abstract

A satisfactory right angle scattering geometry has been found to determine the directional dispersion of extraordinary phonons in  $\text{LiTaO}_3$  crystal. Ten specimens with different orientations were prepared and the surfaces of which were coated with antireflecting film to eliminated the additional scattering due to the internal reflection. A series of ordinary phonon and extraordinary phonon Raman spectra with different angle between the wave vectors and optical axis have been obtained. Four  $A_1$  and nine  $E$  optical phonons are assigned and thirteen directional dispersion branches are determined. Since all the peaks of extraordinary phonons could be observed simultaneously in same Raman spectra of extraordinary phonons, the directional dispersion branches could be determined without any ambiguity. The experimental results of the directional dispersion of the extraordinary phonons are in accord with the theoretical results calculated by the formula for uniaxial crystal.