

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 的旋光性和法拉第效应

贾 惟 义

(中国科学院物理研究所)

施 仲 坚

(中国科学院声学研究所)

提 要

在 $4300\sim 8000 \text{ \AA}$ 波长范围研究了 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 的旋光性和法拉第效应。分析表明, 铋酸铈的旋光频散特性可以用 Drude 的分子旋光模型来描述。它的较强的法拉第效应使它有可能用于光学非互易器件或偏振旋转器中。

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) 是一种立方对称压电材料, 空间群 $I_{23}-T^3$ 。由于其独特的声学性质, 在超声应用中受到重视^[1]。BGO 具有强的旋声性^[2]。其旋光性也得到广泛的研究^[3~5], 但对旋光频散关系的理论解释, 不同研究者提出不同的模型。本文同时研究了 BGO 的旋光性和法拉第效应。讨论了适用于 BGO 旋光性的理论模型。

一、实 验

BGO 单晶是采用浮力提拉技术自熔液中生长的。样品沿 (1 0 0)、(1 1 0) 或 (1 1 1) 面切成厚约 1 mm 的薄片, 表面进行仔细抛光。

图 1 是测量旋光性的实验装置框图。单色光经过起偏器进入偏振调制器, 调制频率为 50 Hz。调制光经过样品进入检偏器, 由光电倍增管接收。检测到的光电信号经放大, 驱动伺服电机。当无样品时, 起偏器和检偏器处于正交状态, 光电倍增管无信号输出, 放入旋光样品时, 光电倍增管接收到的光信号经放大推动伺服电机, 使起偏器旋转, 并使光路再次处于消光状态。起偏器的转动角度即是样品的旋光角度。仪器的测量误差约为 ± 0.1 度。

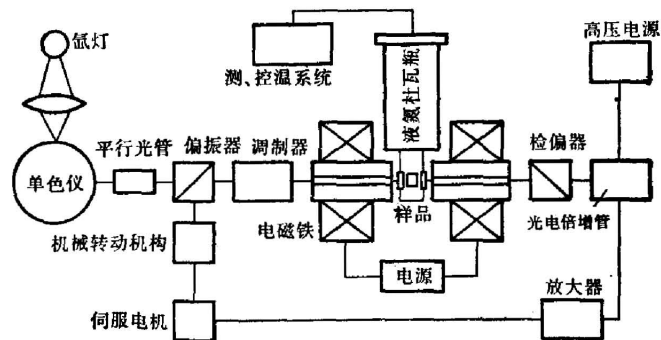


图 1 旋光测量系统

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for optical rotatory spectrum

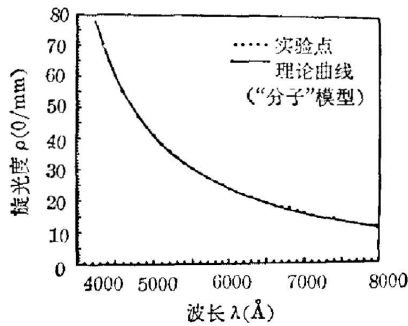


图2 BGO的旋光频散关系

Fig. 2 Dispersion of optical rotatory power of BGO

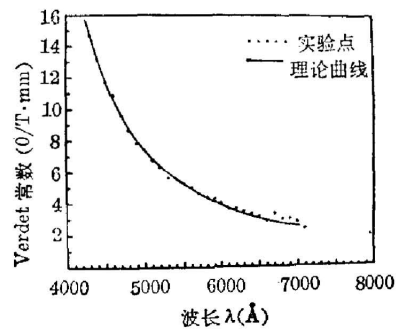


图3 BGO法拉第效应的频散关系

Fig. 3 Dispersion of Faraday rotation of BGO

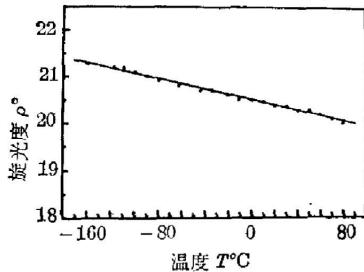


图4 旋光度与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence of optical rotatory power $\lambda = 6300 \text{ \AA}$

在 $3800 \sim 9000 \text{ \AA}$ 范围, 测量了样品的吸收。在 $4500 \sim 9000 \text{ \AA}$, 样品是相当透明的。 $\lambda < 4300 \text{ \AA}$ 时, 样品表现出很强的吸收。

图2给出 $4300 \sim 8000 \text{ \AA}$ 范围BGO的旋光频散关系。由于BGO的晶体对称性, 不同晶轴方向的旋光性都相同。这和实验观测结果一致。由图2看出, 在短波区, 旋光度增加很快。图3是BGO的法拉第旋转 (Verdet常数) 的频散特性。实验中使用的磁场强度达到 1 Tesla (10000 奥斯特)。图4画出了旋光度的温度关系。在测量温度范围内 ($-160 \sim +80^\circ\text{C}$), 旋光度随温度的升高线性减小。Verdet常数在此温度范围变化很小, 变化量在误差范围内。

二、讨 论

旋光性是圆双折射现象的直接结果。线偏振光可以分解为同相位的左右圆偏振光, 进入旋光物质中, 由于左右圆偏振光的折射率不同, 传播速度不同, 当离开样品时, 左右圆偏振光出现相位差, 合成光的偏振面发生旋转。单位长度的旋转角为:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda} (n_l - n_r), \quad (1)$$

式中 n_l 和 n_r 分别是左右旋圆偏振光的折射率。

有关旋光性的微观理论模型, 不管是经典的还是量子力学的, 已有几种形式^[9,10], 在不同的旋光物质中都有一定的适用性。Drude基于分子系统的耦合振子模型, 给出下面的旋光频散关系,

$$\rho(\lambda) = \sum_i \frac{A_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (2)$$

式中 λ_i 是第 i 个谐振子的波长, 相当于吸收谱中某一特征吸收的波长, A_i 是常数, 和振子强度相关。求和是对不同振子进行。本文仅限于讨论单振子情况, 此时 λ_i 和 A_i 分别记为 λ_0 和 A 。公式(2)适用于光活性分子, 及由光活性分子(原子团)构成的某些分子晶体。

对于非活性分子构成的分子晶体或离子晶体,由晶体本身对称性决定的旋光性,其频散形式为:

$$\rho(\lambda) = \sum \frac{B_i \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2} \quad (3)$$

Chandrasekhar 最早在讨论单轴晶体时,假定振子沿光轴耦合,导出了这一频散形式。

对于由光活性分子或原子团组成的分子晶体或离子晶体,分子的对称性和晶体的对称性同时对旋光都有贡献时,旋光频散公式是(2), (3)式相加,即

$$\rho(\lambda) = \sum \frac{A_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} + \sum \frac{B_i \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2} \quad (4)$$

这里我们将公式(2)、(3)、(4)对应的三种模型分别称之为“分子”、“晶体”和“分子-晶体”旋光模型。在这三种模型中,究竟哪一种适用于 BGO,不同作者有不同的结论。Hennessey 等认为,几乎三种模型都能说明实验数据,而以“分子-晶体”模型稍好^[8]。Greewald 等则采用“晶体”旋光模型来拟合其实验结果^[7],得到 $B=5.79$, $\lambda_0=0.2655 \mu\text{m}$ 。Bator 等利用“分子”模型拟合实验数据^[4],得到 $A=5.95$, $\lambda_0=0.3260 \mu\text{m}$ 。本文采用最小二乘方法借助计算机将三种模型分别拟合实验数据,其结果列于表 1。由均方差的大小可以看出,“分子”旋光模型最适合用来描述 BGO 的旋光频散关系。当用“分子-晶体”模型来拟合时,晶体对称分布的贡献部分小到可以忽略不计。图 2 中的曲线是公式(2)的理论曲线。

表 1 不同旋光模型下, BGO 旋光度计算机拟合获得的特征参数

Table 1 The characteristic parameters obtained by fitting the different models of optical rotation to the experimental data

旋光模型	A	B	$\lambda_0, \mu\text{m}$	m	均方差
“分子”	6.108		0.3183		0.059
“晶体”		5.733	0.2527		0.221
“分子-晶体”	6.109	-0.0015	0.3183		0.059
“分子”+阻尼	6.377		0.2382	-0.0286	0.010

BGO 在 $\lambda < 4300 \text{ \AA}$ 时出现明显的吸收。因此在旋光公式中似乎应该考虑阻尼效应。通常的办法是引入复频率,令 $\omega' = \omega + i\Gamma$, 此时公式(2)化为(对单振子情况):

$$\rho(\lambda) = \frac{A [(\lambda^2 - \lambda_0^2) - m\lambda^2]}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + m\lambda_0^2\lambda^2} \quad (5)$$

$m = 4\Gamma^2/\lambda_0^2$, 计算机拟合结果表明(表 1), $m < 0$ 。这显然是不合理的。文献中很少讨论到存在阻尼时的旋光行为。如何在旋光公式中引入阻尼项看来仍然是一个问题。

为了进一步讨论 BGO 的旋光模型,下面讨论一下所谓 Wiedemann 规律^[11]。Wiedemann 发现,某些物质,如石英,其旋光度和磁光法拉第旋转常数(Verdet 常数)之比是一个常数,与波长无关。当只考虑一个振子时,非磁性物质的法拉第旋转可以表示为^[11]:

$$\phi_f = V l H, \quad (6)$$

$$V = \frac{1}{n} \frac{k\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}, \quad (7)$$

l 是样品长度, H 是磁场强度, V 是 Verdet 常数, n 是折射率, k 是常数。

BGO 的 Verdet 常数满足公式 (7)。图 3 的实线即是理论曲线。由计算机拟合定出的参数是 $k=2.018$, $\lambda_0=0.2998\ \mu\text{m}$ 。计算时折射率的频散数据取自文献 [8]。

公式 (3) 和 (7) 具有相同的形式。如果 BGO 的旋光频散能用“晶体”模型描述, 那么旋光度和 Verdet 常数(或 Verdet 常数与折射率乘积)之比将是常数, 即满足 Wiedmann 规律。图 5 表示了 BGO 的 $\rho/(nv)$ 值与波长的关系。由图看出, 至少有 $\pm 15\%$ 的偏离。由于 BGO 的旋光性适用于“分子”模型, 这种对 Wiedmann 规律的偏离是必然的。

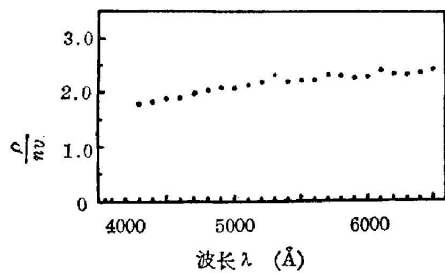


图 5 $\rho/(nv) \sim \lambda$ 关系

Fig. 5 A plot of $\rho/(nv)$ versus wavelength

一个重要的问题是, BGO 的旋光性和法拉第效应应与何种离子或离子集团的振子跃迁相联系。在钇铁石榴石亚铁磁晶体中代入 Bi 离子, 会引起法拉第旋转成数量级地增强^[12], 抗磁晶体 BGO 中具有这么大的 Verdet 常数, 我们相信, 也是 Bi 离子引起的。由 BGO 法拉第旋转测量得到, 与 Bi 离子相联系的振子波长为 $0.2998\ \mu\text{m}$, 和引起旋光跃迁的振子波长 $0.3183\ \mu\text{m}$ 相近, 这似乎说明旋光性和法拉第效应都与 Bi-O 多面体(七面体)相联系。Abrahams 等曾仔细测量了 BGO 的晶体结构, 讨论

了左右旋对映体的空间螺旋结构^[13,14]。但从他们的结论中仍然难于看出 BGO 的空间螺旋结构是由哪些离子或离子团形成的。

Bi^{3+} 离子的基态是 1S_0 , 激发态按能量由低到高分别是 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 和 1P_1 。 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 是自旋允许跃迁。 $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$, 3P_1 , 3P_2 都是自旋禁戒的。但由于自旋轨道相互作用, 3P_1 和 1P_1 有一定程度的混合, 使 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 有一定的跃迁几率。对 BGO, 由激发谱和反射谱得到, $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 跃迁大约在 $0.365\ \mu\text{m}$ ^[15]。 $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ 跃迁波长尚未见报道。上述跃迁波长显然比由旋光和法拉第旋转确定的振子波长要长很多, 远不属误差范围。由于在 BGO 中可以存在 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, 1P_1 两种跃迁, 我们曾用双振子模型拟合实验数据, 得到否定的结果。因此, BGO 的旋光性和微观结构的关系仍然不清楚。

BGO 有较大的法拉第旋转, 在 $6328\ \text{Å}$, Verdet 常数约两倍于重火石玻璃, 在短波区则更强。这种单晶有希望用来制造诸如偏振调制器, 光束隔离器等器件。由于旋光性的存在会导致某些不方便, 特别是旋光性的温度系数将会影响器件的稳定性。BGO 法拉第旋转的温度系数非常小, 而旋光度随温度升高而减小, 温度系数为 $6 \times 10^{-3}\ \text{°C/mm}$, 这足以影响器件应用。一个解决办法是, 使用两块等长度的左右旋对映体晶体, 使有效旋光角补偿至零, 从而也就消除了旋光温度漂移的影响。BGO 是非双折射晶体, 各晶轴方向的旋光度相同, 这就给器件制造带来很大方便。

沈建祥同志参加了部分测量, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] E. G. Spencer, P. V. Lenzo *et al.*; *Appl. Phys. Letters*, 1966, 9, No. 8 (Oct), 290.

- [2] 林泉,陶昉等,私人通讯。
 [3] P. V. Lenzo, E. G. Spencer; *Appl. Optics*, 1966, **5**, No. 10 (Oct), 1688.
 [4] B. H. Барог, B. E. Бурков и др.; *Кристаллография*, 1969, **14**, №. 5 (Сен-Окт), 928.
 [5] A. Feldman, W. S. Brower, Jr., et al.; *Appl. Phys. Letters*, 1970, **16**, No. 5 (Mar), 201.
 [6] R. E. Aldrich, S. L. Hou, et al.; *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, No. 1 (Jan), 493.
 [7] R. Greewald, E. Anastassakis; *J. O. S. A.*, 1975, **65**, No. 4 (Apr), 446.
 [8] P. Hennessey, K. Vedam; *J. O. S. A.*, 1975, **65**, No. 4 (Apr), 436. Ibid, 442.
 [9] V. Janku; *Optica Acta*, 1969, **16**, No. 2 (Mar-Apr), 225.
 [10] B. A. Кузель, Ю. И. Краснов и др.; *У. Ф. Н.*, 1974, **114**, №. 2 (Окт), 295.
 [11] S. Ramasechan, V. Sivaramarishman; in «*Progress in Crystal Physics*», (ed. by R. S. Krishnan, Interscience Publishers, Inc., New York, 1958), Vol. 1, p. 174.
 [12] G. B. Scott, D. E. Lacklison; *IEEE Trans. Mag.*, 1976, **MAG-12**, 292.
 [13] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, et al.; *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, No. 10 (Nov), 4034
 [14] S. C. Abrahams, C. Svensson, et al.; *Solid State Comm.*, 1979, **30**, No. 5 (May), 293.
 [15] R. B. Lauer; *Appl. Phys. Letters*, 1970, **17**, No. 4 (Aug), 178.

Optical activity and Faraday effect in bismuth germanium oxide (Bi₁₂GeO₂₀)

JIA WEIYI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

SHI ZHONGJIAN

(Institute of Acoustics, Academia Sinica)

(Received 12 January 1984)

Abstract

Optical activity and Faraday effect in bismuth germanium oxide (Bi₁₂GeO₂₀) were investigated in the spectral region 4300~8000 Å. It was found that the best fitted model of optical activity in Bi₁₂GeO₂₀ to the experimental results was the Drude model of molecule coupled oscillators. However the relation of optical activity with the crystal structure is not clear yet. Due to the quite strong Faraday effect, Bi₁₂GeO₂₀ could possibly be applied to some optical nonreciprocal or polarization devices.