

喇曼散射研究 LiKSO_4 的低温相变

顾本源 杨华光 李晨曦
(中国科学院物理研究所)

提 要

本文报道一组更为完整的 LiKSO_4 晶体在 210 K 和 203 K 下的喇曼谱, 仔细分析它们的变化, 并考虑到空间对称群的相关性, 我们证实 LiKSO_4 晶体冷却时, 在 ~ 203 K 处发生一结构相变: $O_h^h \rightarrow O_h^h$ 。相变过程是与单胞中二近邻的 SO_4 四面体的重新排列相关联的。

一、引 言

光散射已成为研究固体相变的有效工具之一。硫酸锂钾晶体在室温下是一种热释电材料, 具有 O_h^h 对称性^[1]。它在低温下, 会发生一系列相变, 许多作者用各种物理手段作过研究^[7~12], 所得到的结果互有矛盾。M. L. Bansal 等人已经报道过应用喇曼散射测量来研究 LiKSO_4 低温相变 (冷却过程中, 相变点为 ~ 201 K)^[7], 根据喇曼谱的变化情况和考虑到晶体对称群之间相容关系, 他们认为低温相的对称性为 O_h^h 。而 Tomaszewski 等人^[12] 用 X 射线衍射方法研究 LiKSO_4 晶体的低温相变, 他们认为当冷却时, 该晶体在 ~ 210 K 发生相变, 低温相是对称性分别为 O_h^h 和 O_h^h 的两相混合物。本文给出 LiKSO_4 在 210 K 和 203 K 两个温度下更加完整的喇曼谱, 以补充 Bansal 等人所报道的不完善部分, 分析表明, 在冷却过程中, LiKSO_4 晶体在 ~ 203 K 发生结构相变, 其对称性由 O_h^h 变为 O_h^h 。

二、实验结果

光学质量良好的 LiKSO_4 单晶是从水溶液中慢蒸发生长的。由本所晶体生长组黄玉珍等人提供。晶体样品是边长为 8 mm 的立方体, 三对面分别垂直于晶体的 x, y, z 三主轴, 经 X-射线衍射方法定向, 偏差 $\pm 10'$, 通光面经光学抛光。喇曼谱的激发光源为光谱物理公司生产的 Model 171-07 氩离子激光器, 波长 5145 Å, 输出功率为 600 mW。使用 Spex Ramalog-6 双光栅喇曼谱仪和工作在计数模式下的冷却 ITT-FW 130 小阴极光电倍增管来检测信号。数据的收集和处理是由 Spex Datamate 103 专用微处理器完成的。样品置于抽空的低温恒温器内, 控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 利用紧靠在样品上的铜-康铜热电偶测温。我们采用 $y(zx)y, y(xy)x$ 和 $y(zy)x$ 等三种 90° 散射配置记录 LiKSO_4 单晶在 210 K 和 203 K 下的喇曼谱。210 K 的喇曼谱图与室温时的喇曼谱图一样, 因而在这温度下晶体仍然是室温相。

一些作者已对 LiKSO_4 的室温相的振动模作过分类和标定^[2,3]。喇曼活性的光学模按

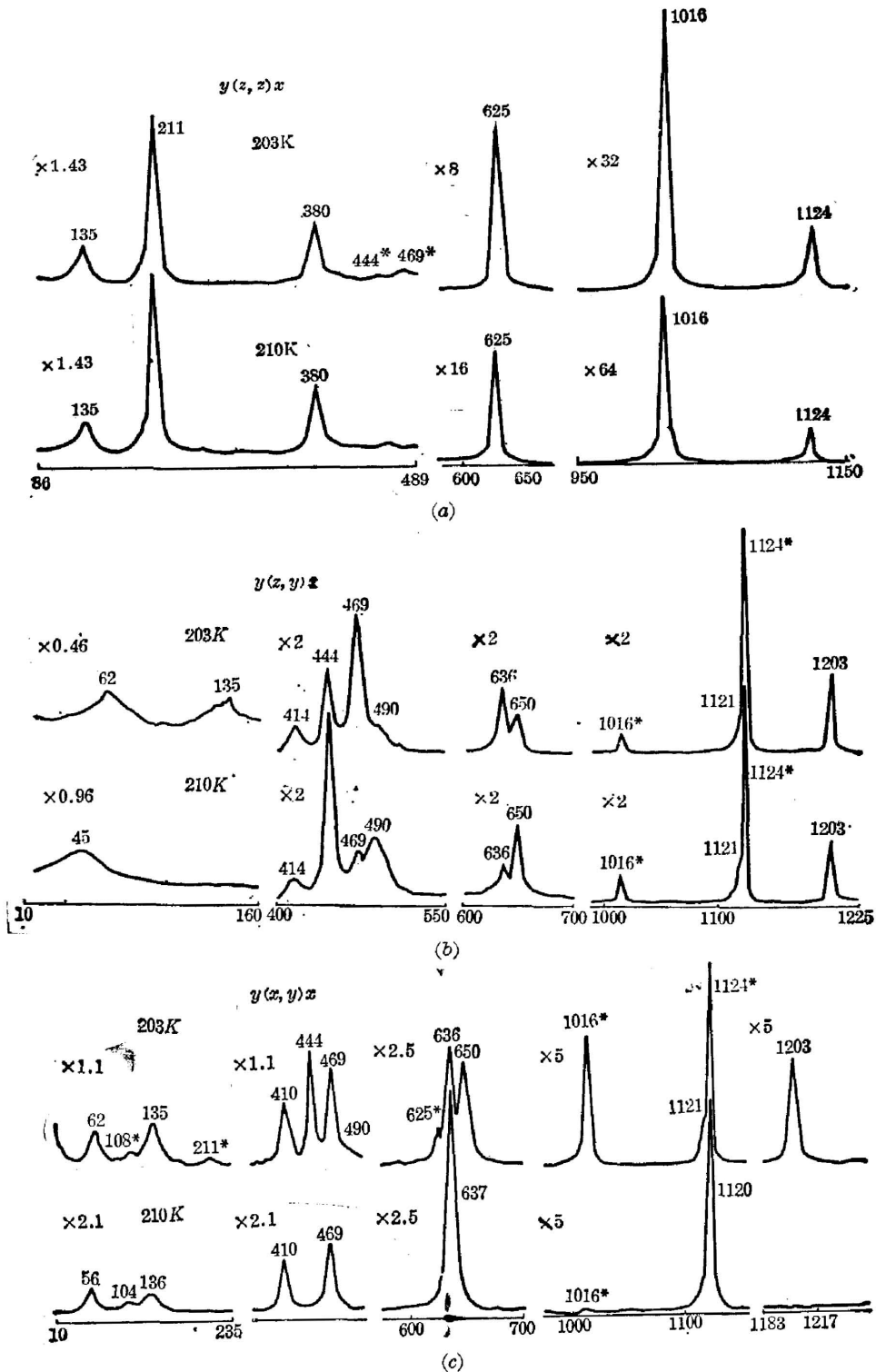


图 1 在 210 K 和 203 K 下 LiKSO_4 的喇曼谱

Fig. 1 Raman spectra of LiKSO_4 crystal at 210 K and 203 K

(a) 90° scattering configuration: $y(zz)x$, (b) 90° scattering configuration: $y(zy)x$,
(c) 90° scattering configuration: $y(xy)x$

不可约表示分类为 $\Gamma_R = 6A + 6E_1 + 7E_2$ 。文献[2]和[3]报道了 LiKSO_4 晶体室温相的比较完整的喇曼谱,它们之间大同小异^[4,5]。我们的观测结果与他们基本一致。全部振动频率见表1。

在 210 K 和 203 K 下 LiKSO_4 的喇曼谱有明显的不同[见图 1(a), (b), (c)]。实验结果综述如下:

1. 对于 $y(zy)x$ 散射配置,在 210 K 下观测的谱线属于 $E_1(TO+LO)$ 。当发生相变时,在 $300\text{ cm}^{-1} \sim 720\text{ cm}^{-1}$ 范围内,相应于室温相的 $E_1(TO)$ 和 $E_1(LO)$ 谱线的相对强度发生明显的变化。

2. 在 $y(xy)x$ 配置下,在 210 K 时记录的谱线属于 E_2 模,但在相变点以下,原先属于室温相的 $E_1(TO+LO)$ 模的谱线全部出现在这个散射配置的谱图中。对比 $y(zy)x$ 和 $y(xy)x$ 两种配置,在相变点以下记录的谱图,可见到谱线的数目和位置是一致的。这表明上述二配置都给出属于同一不可约表示的振动谱。在 $y(xy)x$ 配置下还观察到属于室温相的 $A(TO)$ 模的“串线”, 1017 cm^{-1} , 625 cm^{-1} 和 211 cm^{-1} 。

3. 在 $y(zz)x$ 配置下,在 210 K 时记录的谱线属于室温相的 $A(TO)$ 模。在 203 K 时记录的谱线位置和强度分布与室温相的谱图相比较,没有什么改变,只不过出现两条弱的“串线”, 444 cm^{-1} 和 469 cm^{-1} , 它们原先属于室温相的 E_1 表示。

4. 总观上述三种散射配置,相变前后的喇曼谱图变化,可以见到,低温相的谱图中没有出现频率明显不同于室温相的谱线频率的线(见表1,该表列出了三种几何配置情况下室温相和低温相的喇曼频移)。

表1 LiKSO_4 室温相和低温相的振动模频率

Table 1 Frequencies of vibrational modes in LiKSO_4 crystal at room temperature and low temperature

| 散射配置 | C_6 的模的对称性 | 振动模的频率 (cm^{-1}) | | C_{3v} 的模的对称性 |
|----------|-----------------------|--|--|-----------------|
| | | 在 210 K 时 | 在 203 K 时 | |
| $y(zz)x$ | $6 A(TO)$ | 1124, 1016, 625, 380, 211, 135 | 1124, 1016, 625, 380, 211, 135, 444*, 469* | $6 A_1(TO)$ |
| $y(zy)x$ | $6 E_1(TO)$ (LO) | 1121, 636, 469, 414, 45 1203, 650, 490, 444, 45 | 1203, 1124, 1121, 650, 636, 490, 469, 444, 414, 135, 62 | $13 E(TO+LO)$ |
| $y(xy)x$ | $7 E_2$ | 1124, 637, 469, 410, 136, 104, 56 | 1203, 1124, 1121, 650, 636, 490, 469, 444, 410, 135, 62, 1017*, 625*, 211* | $13 E(TO+LO)$ |

注: 带“*”的谱线是由于错取向等原因,引起的“串线”。

三、结果分析和讨论

根据上述实验结果和喇曼张量表^[6],并考虑到晶体对称群之间相关性,不难推测出相变时, LiKSO_4 的对称性由 C_6 变为 C_{3v} 。下面我们着重讨论 $y(zy)x$ 和 $y(xy)x$ 两种配置下的谱图。最主要的观测结果是,在相变点下,这两种配置给出的喇曼活性的光学模属于 C_{3v} 点

群的另一不可约表示。根据喇曼极化率张量表

$$\begin{aligned}
 C_{6v}: & \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & c \\ \cdot & \cdot & d \\ c & d & \cdot \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -d \\ \cdot & \cdot & c \\ -d & c & \cdot \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} e & f & \cdot \\ f & -e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} f & -e & \cdot \\ -e & -f & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \\
 & \quad \quad \quad A_2(z) \quad \quad E_1(x) \quad \quad E_1(y) \quad \quad E_2 \quad \quad E_2 \\
 C_{3v}: & \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} c & \cdot & d \\ \cdot & -c & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \cdot & -c & \cdot \\ -c & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{pmatrix}, \\
 & \quad \quad \quad A_1(z) \quad \quad E(x) \quad \quad E(y)
 \end{aligned} \tag{1}$$

和单轴晶体的极性声子喇曼散射效率公式^[6]:

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

式中诸符号的含义参阅文献[6], 我们不难算出各种散射配置下声子的喇曼散射效率, 如表 1 所示。由表 2 可见, 当晶体的对称性为 C_6 时, $y(zy)x$ 和 $y(xz)x$ 两种散射配置同样是记录 $E_1(TO) + E_1(LO)$ 模的谱线, 而它们的 $E_1(TO)$ 模的谱线强度与相应的 $E_1(LO)$ 模的谱线强度之比分别比例于 $\left(\frac{c+d}{c-d}\right)^2$ 和 $\left(\frac{c-d}{c+d}\right)^2$, 所以, 如果 $c \neq d$, 它们正好相互倒置。当晶体的对称性变为 C_{3v} 时, 这两种散射几何配置记录的同样是 $E(TO)$ 和 $E(LO)$, 而且此时二配置下的 $E(TO)$ 模的谱线强度与相应的 $E(LO)$ 模的谱线强度的比值是相同的。这是 Bansal 等人所观察到的, 相变时 LiKSO₄ 晶体的对称性由 C_6 变成 C_{3v} 的证据之一。发生这种相变的另一重要证据是 $y(zy)x$ 与 $y(xy)x$ 两种配置对于 C_{3v} 点群是完全等价的, 见表 2。应该给出同样的谱图(即谱线位置和相对强度值全相同的)。这正是本文所观察到的结果。虽然 Bansal 等人也曾观察到在 $y(xy)x$ 配置下, 190 K 时出现原先属于 $E_1(LO)$ 的谱线 1201 cm^{-1} , 而且还可能有 440 cm^{-1} , 但是没有给出 $y(zy)x$ 与 $y(xy)x$ 两种配置下完整的谱图。本文做到这一点, 实验表明, 这两种配置下的谱图完全等同, 原先属于 $E_1(TO+LO)$ 的全部谱线完全出现在低温时的 $y(xy)x$ 配置下的谱图中。这是 $C_6^g \rightarrow C_{3v}^g$ 相变方式的另一重要证据。

根据我们的实验结果, 再结合考虑低温相无旋光性和单胞中各种原子所可能占据的格位对称, 我们认为 Bansal 等人的推断是正确的, 低温相的对称性是 C_{3v}^g 。 C_6^g 对称性的室温相中一个硫酸根四面体绕 c 轴转动 60° , 而其它原子保持不动, 就变为对称性是 C_{3v}^g 的低温相。低温相的每一单胞仍然只含有 2 个分子, 其振动模按群 C_{3v} 的不可约表示分类为 $\Gamma = 6A_1 + 7A_2 + 13E$ (不计及晶胞整体平动), 其中 A_2 是非喇曼活性的, 这一结论与我们的实验完全一致。

根据喇曼散射的实验结果, LiKSO₄ 低温相的对称性不可能为 C_{6v} 或 C_{6h} 和 C_6 的混合体。因为根据 C_{6v} 和 C_6 的喇曼张量表^[6] 和公式(2), 不难推得, $y(zy)x$ 与 $y(xy)x$ 两种散射配置记录的谱图将不是属于同一类振动模的, 这和实验事实相冲突。

我们还观察到 LiKSO₄ 在 190 K 处还发生另一个相变, 有关的实验数据分析和处理正在进行之中。

表2 具有 C_6 和 C_{3v} 对称性的晶体的极性声子的喇曼散射效率
 Table 2 Raman scattering efficiency of polar phonon in the
 crystal with C_6 and C_{3v} symmetry

| 散 射 配 置 | 极 性 声 子 的 喇 曼 散 射 效 率 | | | | | | | | | |
|------------|-----------------------|-----------|----------------|-------------|------------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------------------|-----------|----------------------------------|
| | C_6 | | C_{3v} | | C_6 | C_{3v} | C_6 | | C_{3v} | |
| | $A^e(TO)$ | $A^e(LO)$ | $A_1^e(TO)$ | $A_1^e(LO)$ | $E_1^0(TO)$ | $E^0(TO)$ | $E_1^e(TO)$ | $E_2^e(LO)$ | $E^e(TO)$ | $E^e(LO)$ |
| $y(zz)x$ | $A\alpha^2b^2$ | | $A\alpha^2b^2$ | | | | | | | |
| $y(xy)x$ | | | | | $\frac{A\alpha^2}{2}(c+d)^2$ | $\frac{A\alpha^2}{2}d^2$ | | $\frac{A(\alpha+\beta)^2}{2}(c-d)^2$ | | $\frac{A(\alpha+\beta)^2}{2}d^2$ |
| $y(xz)x$ | | | | | $\frac{A\alpha^2}{2}(c-d)^2$ | $\frac{A\alpha^2}{2}d^2$ | | $\frac{A(\alpha+\beta)^2}{2}(c+d)^2$ | | $\frac{A(\alpha+\beta)^2}{2}d^2$ |
| $y(xy)x$ | | | | | | $\frac{A\alpha^2}{2}c^2$ | | | | $\frac{A(\alpha+\beta)^2}{2}c^2$ |

注: 带上角标 e 的振动模表示异常声子的振动模; 带上角标 0 的振动模表示寻常声子的振动模。

李荫远教授对本工作给予有益的讨论并提供有用的参考资料。苏阳、王彦云、成希敏等同志都在实验上给予协助, 我们谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] A. J. Bradley; *Phil. Mag.*, 1925, **49**, No. 294 (Jun), 1225.
- [2] J. Hiraishi *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, No. 10 (Nov), 3821.
- [3] M. L. Bansal *et al.*; *Pramana*, 1983, **20**, No. 3 (Mar), 183.
- [4] M. L. Bansal *et al.*; *J. Physique*, 1981, C6, Suppl. 42, No. 12 (Dec), 902.
- [5] D. Teeters *et al.*; *Phys. Rev.*, 1982, **B26**, No. 8 (Oct), 4132.
- [6] R. Loudon; *Advances in Physics*, 1964, **13**, No. 52 (Oct), 423.
- [7] M. L. Bansal *et al.*; *Solid state Comm.*, 1980, **36**, No. 12 (Dec), 1047.
- [8] T. Brezewski *et al.*; *Ferroelectrics*, 1981, **33**, No. 1 (Jun), 9.
- [9] Mroz *et al.*; *Ferroelectrics*, 1982, **42**, No. 1, 71.
- [10] 孟庆安, 曹琪娟; 《物理学报》, 1982, **31**, No. 10 (Oct), 1405.
- [11] P. E. Tomaszewski *et al.*; *Phys. Sta. Sol. a*, 1982, **71**, No. 1 (May), K53.
- [12] P. E. Tomaszewski *et al.*; *Phase transitions*, 1983, **4**, No. 1, 37.

Raman-scattering study of phase transition in LiKSO_4 at low temperature

GU BENYUAN YANG HUAQUANG AND LI CHENXI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

(Received 29 October 1984; revised 30 April 1985)

Abstract

Bansal et al. have reported that the LiKSO_4 crystal undergoes a subtle structural phase transition at 201 K while being cooled according to the temperature dependence of Raman spectrum intensity for some polar phonon modes. They found the low temperature phase to be O_{3v}^4 . But their evidences were not enough. In the present work we report further refined Raman spectra in LiKSO_4 at both 210 K and 203 K. After carefully analysing their variations and considering the correlation of space group symmetry, we were convinced that the pattern of the structural phase transition in LiKSO_4 at 203 K is $O_6^6 \rightarrow O_{3v}^4$ while being cooled. This phase transition seems to be associated with a rearrangement of two adjacent SO_4 tetrahedra in the unit cell.