

LiNbO₃ 等晶体的红外反射光谱的数据分析

刘燕 廖理儿
(北京工业大学应用物理系)

提 要

本文利用 Kramers-Kronig 分析法提供初始数据的振子拟合计算机程序分别对 α -切石英, LiNbO₃ 等晶体程序不但对于各模可以分开的 α -切石英晶体的多模谱线适用, 而且对于 LiNbO₃ 这样的各模重叠, 大峰淹没小峰的复杂谱线也能得到满意的结果。

测量物质的红外反射比谱可以得到样品的光学常数和声子振动模的有关参数。但是红外反射光谱仪直接测出的反射率 R 随频率 ω 变化的实验曲线与上述参数并无直接的联系, 要将两者联系起来必须通过某种数据分析方法, 进行大量的数值运算。本文通过设计、建立一个合适的计算机分析程序, 并利用它对 LiNbO₃ 等样品的红外谱进行了分析。

一、实验过程

将抛光、定向 LiNbO₃ 样品放置在 P-E580 型红外谱仪上, 其反射附件和样品位置放置示意图如图 1 所示。分别测量其电矢量 E 与光轴 C 垂直 ($E \perp C$) 的 E 模、与光轴 C 平行 ($E \parallel C$) 的 A_1 模的谱线, 由平面反射镜校正后的曲线如图 2 和图 3 所示。

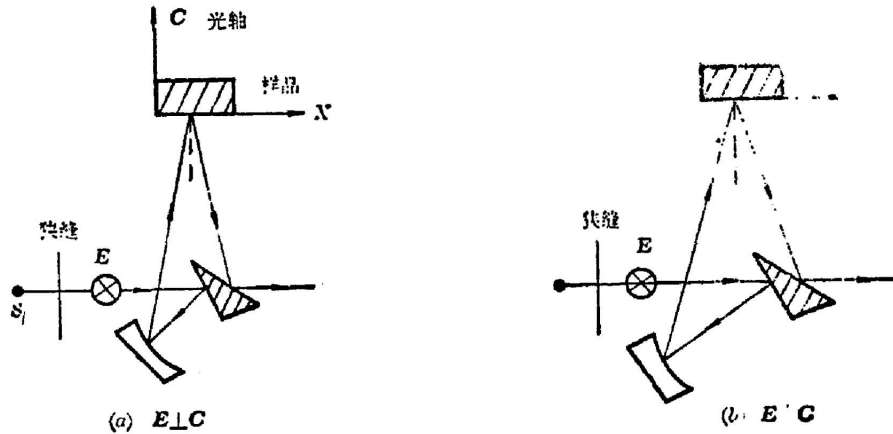


图 1 反射附件及样品放置方位示意图

(a) $E \perp C$ 的情况; (b) $E \parallel C$ 的情况

Fig. 1 Arrangement for reflection experiment and sample position

(a) for $E \perp C$; (b) for $E \parallel C$

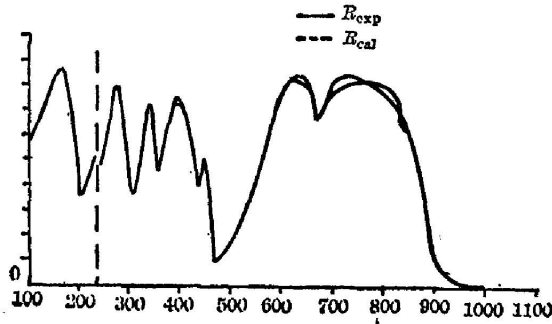


图2 $E \perp C$ 条件下, 反射率 R 随 ω 变化的曲线。其中实线为实验曲线, 虚线为利用乘式拟合函数计算出的曲线

Fig. 2 Reflectivity R vs. ω with $E \perp C$. Solid lines represent experimental results; dotted lines represent results calculated by multiplication form of ϵ

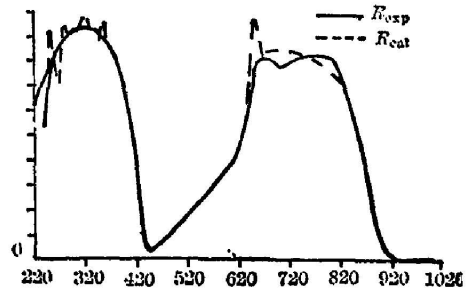


图3 $E // C$ 条件下, 反射率 R 随 ω 变化的曲线。其中实线为实验曲线, 虚线为利用乘式拟合函数计算出的曲线

Fig. 3 Reflectivity R vs. ω with $E // C$. Solid lines represent experimental results; dotted lines represent results calculated by multiplication form of ϵ

二、数据分析理论及算法

红外反射谱数据分析主要有以下两种方法:

1. 曲线拟合法^[1,2]

晶格的集体振动可以看作是一系列谐振子的振动, 根据振子参数自身所具有的物理意义, 可以利用谐振子函数对反射比谱进行曲线拟合。利用加法形式或乘法形式的介电函数作为拟合函数。

$$\epsilon_{\text{cal}}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{\rho_j \omega_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_j}, \quad (1)$$

$$\epsilon_{\text{cal}}(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_{j=1}^N \frac{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}, \quad (2)$$

式中 N 为振子数, ρ_j , ω_j , γ_j 分别为振子的强度, 横模中心频率和线宽, ω_j^2 为纵模中心频率。

经运算可以推出正入射时反射率的拟合函数 $R_{\text{cal}}(\omega)$ 为

$$R_{\text{cal}}(\omega) = \frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + 1 - [2\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + 2\epsilon']^{1/2}}{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + 1 + [2\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + 2\epsilon']^{1/2}}, \quad (3)$$

从而建立目标函数。通过调整振子参数, 使目标函数达到最小, 最终就可以得到最佳振子参数和 n 、 K 、 ϵ' 、 ϵ'' 等光学常数。

2. Kramers-Kronig (简称 K-K) 分析法

电磁波垂直入射到晶体表面时, 反射系数有复数形式:

$$r_{\mathbf{r}} = R^{1/2} \exp(i\theta), \quad (4)$$

式中 R 是反射率, θ 是反射波与入射波的相位差, 对(4)式两端取对数:

$$\ln r_{\mathbf{r}}(\omega) = \ln R^{1/2}(\omega) + i\theta(\omega). \quad (5)$$

利用 K-K 公式^[3,4]

$$\theta(\omega') = -\frac{2\omega'}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\ln R^{1/2}(\omega) - \ln R^{1/2}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega, \quad (6)$$

式中 \mathcal{P} 是积分主值。由 (4) 式利用通常关系式 $n_{\mathbb{R}} = n + iK$, $R = |(n_{\mathbb{R}} - 1)/(n_{\mathbb{R}} + 1)|^2 = [(n-1)^2 + K^2]/[(n+1)^2 + K^2]$, 可得

$$r_{\mathbb{R}} = R^{1/2}(\cos \theta + i \sin \theta) = \frac{n-1+iK}{n+1+iK}, \quad (7)$$

$$n = \frac{1-R}{1-2R^{1/2}\cos \theta + R}, \quad K = \frac{2R^{1/2}\sin \theta}{1-2R^{1/2}\cos \theta + R}, \quad (8)$$

即由实验测得 R 值后, 通过 (6) 式求相角 $\theta(\omega)$, 进而由 (8) 式以及 $\varepsilon' = n^2 - K^2$, $\varepsilon'' = 2nK$ 关系式可以求出光学常数 n 、 K 、 ε' 、 ε'' 等。这就是用 K-K 分析法求解的过程, 因此要想精确求解, 必须精确计算 $\theta(\omega)$, 由 (6) 式知, 需要测出从 $0 \sim \infty$ 频率范围的 R 的全谱, 但是, 这在实际测量中是不可能做到的。所以 K-K 法首先要解决对有限区间的实验谱线的延拓问题。将 (6) 式写为

$$\theta(\omega') = \int_0^{\omega_{\min}} + \int_{\omega_{\max}}^{+\infty} = \theta_L(\omega') + \theta_M(\omega') + \theta_U(\omega'), \quad (9)$$

其中 ω_{\min} , ω_{\max} 是观测频率区间的下限和上限。(9) 式中 $\theta_M(\omega')$ 可以由数字积分得到, 而延拓问题就是涉及到如何适当地选取 $\theta_L(\omega')$, $\theta_U(\omega')$ 积分式中的两段 R 谱。

自 1952 年 Robinson^[6] 将 K-K 关系用于确定垂直入射的红外反射谱的光学常数以来, 发展了许多不同的延拓谱线的方法^[6~9]。最简单的^[6] 是由常数 $R(\omega_{\min})$, $R(\omega_{\max})$ 平拉开来延拓 $\theta_L(\omega')$, $\theta_U(\omega')$ 中未测到的 R 谱, 这种方法当然很粗糙。另外还有采用三参数的二次曲线或振子形式的曲线来补偿被截断的无穷积分^[8~9] 的延拓方法, 总的说来单纯用 K-K 分析方法分析数据, 必须选用适当的延拓方法, 因为分析结果的精确性与具体谱线的结构和所选用的延拓方法有关。

分析上面两种方法可知, 振子拟合方法不存在 K-K 分析法中因选择适当的延拓方法所存在的困难, 以及由于延拓的不精确性而产生的误差。但它需要输入合适的初始参数值。对于任意输入的初值, 不但使得程序的拟合时间增加许多, 而且有可能因拟合程序的局部极小值问题, 使得最后的拟合结果不正确。鉴于上述分析, 我们选择了由 K-K 分析法提供初始参数的振子拟合的算法^[10], 即首先用最简单的常数延拓曲线的 K-K 分析法计算出初步的结果, 将它作为下面振子拟合程序的初始参数, 进行迭代拟合, 最终程序输出最佳振子参数和光学常数。

具体算法如下:

- (1) 利用 K-K 关系式 (6) 或 (9) 式, 由常数延拓方法求出相角 $\theta(\omega')$;
- (2) 由 (8) 式及常用复介电常数与复折射率关系式计算 $n(\omega)$ 、 $K(\omega)$ 、 $\varepsilon'(\omega)$ 、 $\varepsilon''(\omega)$ 、 $I_m[1/\varepsilon(\omega)]$;
- (3) 确定初始参数: $\varepsilon''(\omega)$ 的峰值所对应的频率为 ω_j^0 , $\varepsilon''(\omega_j^0)$ 为 EP_j^0 , $I_m[1/\varepsilon(\omega)]$ 的峰值所对应的频率为 ω_j^1 ;
- (4) 由单模近似计算 ρ_j^0 , γ_j^0

$$\rho_j^0 = \varepsilon_{\infty} [(\omega_j^0)^2 - (\omega_j^1)^2] / \omega_j^0,$$

$$\gamma_j^0 = \rho_j^0 / EP_j^0;$$

(5) 将以上初始参数 ρ_j^0 , ω_j^0 , γ_j^0 代入(1)式, 或将 ω_j^0 , ω_j^0 , γ_j^0 代入(2)式中介电常数函数中, 进而由(3)式的 $R_{\text{cal}}(\omega)$ 作为拟合函数, 由最小二乘法算法进行曲线拟合(程序算法框图参见附录), 并输出最后结果。

三、分析结果

根据上面的算法, 我们用 Fortran 语言编写了计算机程序。首先我们采用文献[10]中的 α -石英的实验数据, 对本程序调试运行, 直到其结果与文献[10]一致为止。表 1 是文献[10]与本程序的运算结果, 显然, 本程序的分析是成功的。

表 1 α -石英的振子参数(根据文献[10])

Table 1 Oscillator parameters of α -quartz according to Reference [10]

ρ_j		ω_j		γ_j	
按本程序计算	文献[10]结果	按本程序计算	文献[10]结果	按本程序计算	文献[10]结果
269.01	266.3	363.69	363.7	5.38	5.4
386.84	361.1	494.53	494.5	4.86	4.0
86.14	87.6	776.06	776.0	8.34	8.5
753.66	754.8	1073.47	1073.0	10.95	10.9

下面利用此程序对 LiNbO₃ 的实验谱线进行分析。根据群论的晶格振动理论分析, LiNbO₃ 晶体有 $4A_1 + 9E$ 个模是红外活性模, 即对 $E \perp C$ 的 E 模谱线应有 9 个峰, 对 $E \parallel C$ 的 A_1 模谱线应有 4 个峰。

$E \perp C$ 的实验曲线是图 1 中 200 cm^{-1} 以上频率区域的曲线 (200 cm^{-1} 以下的区域受实验条件限制不能测出)。但根据文献中喇曼谱和红外谱的实验结果^[11,12] 知道在 $100 \text{ cm}^{-1} \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 之间有一个高峰, 为了较准确地分析数据, 我们参照文献[11]、[12]将谱线延拓到 100 cm^{-1} , 即得到图 1 中竖直线左边的曲线, 使其包含这个峰, 以保证拟合区间的实验数据包含足够的信息。表 2 列出由常数延拓所得到的 K-K 分析的初步结果。图 4 是 K-K 分析结果 ϵ'' , $I_m(1/\epsilon)$ 的曲线。将表 2 的数据作为初始参数代入振子拟合程序中, 表 3 和表 4 给出乘式和加式形式的拟合结果, 图 5~图 6 给出乘式拟合所得的光学常数的结果。由乘式拟合出的曲线 R_{cal} 在图 1 中画出, 并同时将它与实验曲线 R_{exp} 作了比较, 由此可以看到, 我们的拟合程序给出了满意的结果。

$E \parallel C$ 的实验曲线画在图 2 中, 根据喇曼实验的结果^[11,12] 知道它已包含了足够的信息, 因此可以直接进行常数延拓, K-K 分析所得初始参数列在表 5 中。图 7 给出 K-K 分析的 $\epsilon''(\omega)$, $I_m[1/\epsilon(\omega)]$ 的结果。参照这些曲线, 发现对于 LiNbO₃ 的 $E \parallel C$ 的谱线, 主要呈现两个大峰, 即表 5 中标号为 1 和 4 两组值所代表的峰, 而根据群论的理论分析, $E \parallel C$ 的 A 模谱线应有 4 个峰, 所以还应有两个小峰存在于两个大峰之中, 对于这类大小峰相互重迭, 大峰湮没小峰的复杂谱线, 首先要设法找出两个小峰的初值。研究 K-K 分析的计算机打

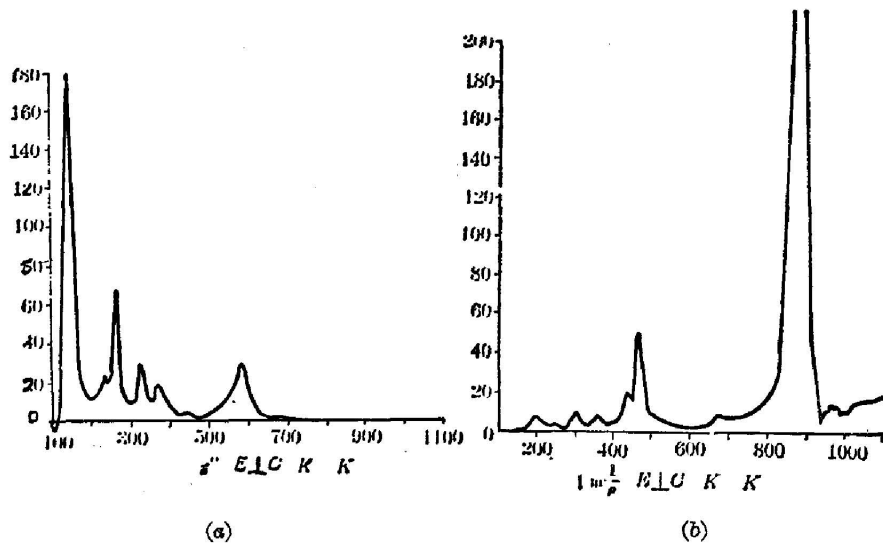


图 4 $E \perp C$ 条件下, (a) $-\epsilon''$ 和 (b) $-I_m/\epsilon$ 随 ω 的变化曲线(K-K 分析的结果)

Fig. 4 (a) $-\epsilon''$ vs. ω with $E \perp C$ and (b) $-I_m/\epsilon$ vs. ω with $E \perp C$, in terms of K-K analysis

表 2 α -石英的振子参数(本文的计算结果)

Table 2 Oscillator parameters of α -quartz, based on our results

ω_j^0	ω_j^0	EP_j^0
195.00	140.00	177.85
240.00	230.00	24.33
300.00	265.00	68.49
355.00	325.00	29.79
435.00	365.00	18.25
465.00	440.00	4.24
670.00	575.00	30.09
880.00	670.00	2.87

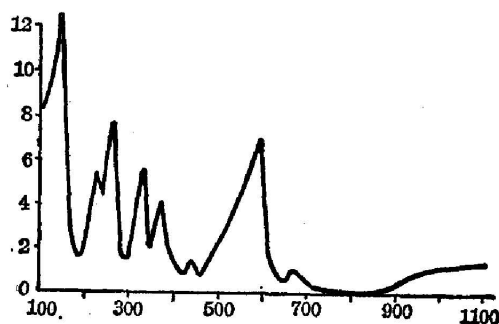
表 3 K-K 分析的初始参数($E \perp C$)

Table 3 Initial parameters in terms of K-K analysis, with $E \perp C$

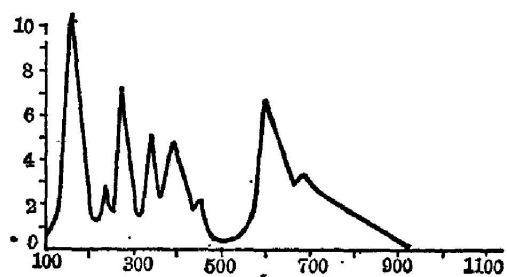
ω_j^1	ω_j	γ_j
195.88	143.77	19.50
234.39	228.22	15.07
298.12	264.48	16.49
349.32	328.45	16.17
432.62	369.37	25.79
461.07	441.67	16.98
661.79	588.22	26.90
885.24	669.12	31.55

表 4 乘式拟合的振子参数 ($E \perp C$)Table 4 Oscillation parameters using multiplication form of ϵ , with $E \perp C$

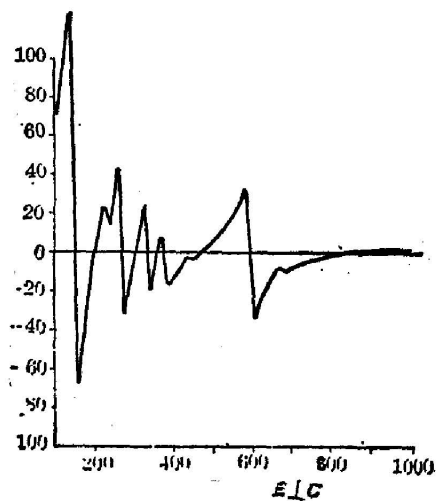
ρ_j	ω_j	γ_j
3370.62	148.44	16.54
450.51	231.10	30.42
1195.21	265.84	13.90
672.10	328.24	14.76
898.14	372.90	31.82
63.20	440.60	17.98
1717.50	588.66	22.69
253.60	673.69	58.40



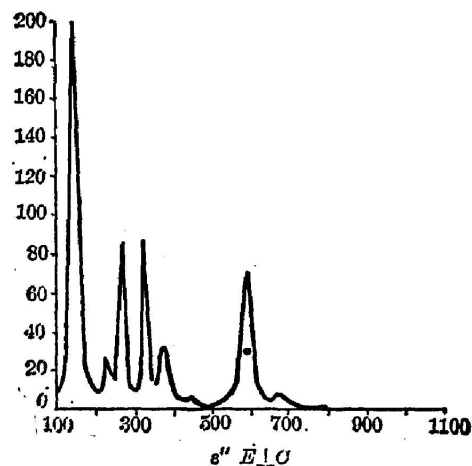
(a)



(b)

图 5 $E \perp C$ 条件下, (a)— n 和 (b)— K 随 ω 变化的曲线(乘式拟合的结果)Fig. 5 (a)— n and (b)— K vs. ω with $E \perp C$, using multiplication form of ϵ 

(a)

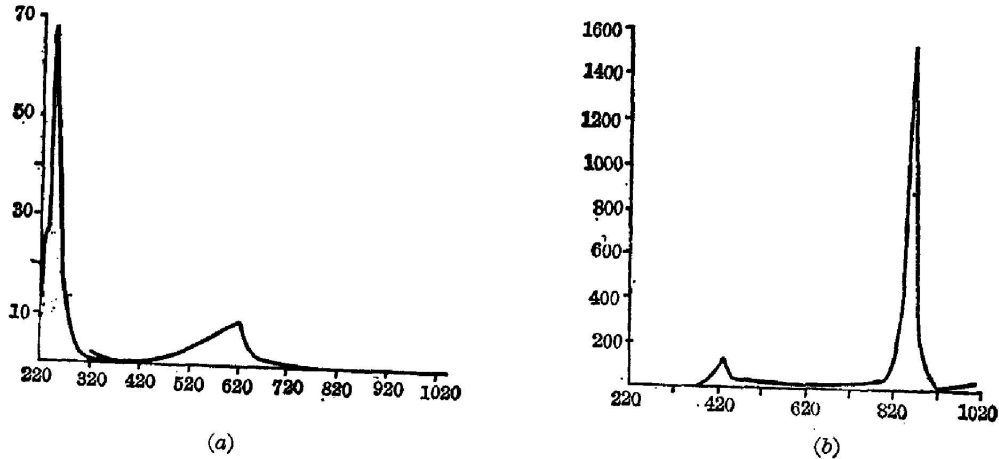


(b)

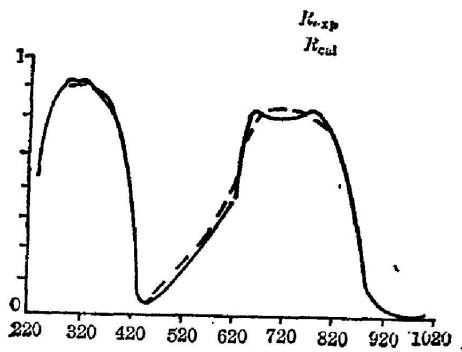
图 6 $E \perp C$ 条件下, (a)— ϵ' 和 (b)— ϵ'' 随 ω 变化的曲线(乘式拟合的结果)Fig. 6 (a)— ϵ' vs. ω with $E \perp C$, and (b)— ϵ'' vs. ω with $E \perp C$,
using multiplication form of ϵ

表 5 K-K 分析的初步参数($E \parallel C$)Table 5 Initial parameters in terms of K-K analysis, with $E \parallel C$

标 号	ω_j^p	ω_j^q	EP_j^0
1	260.00	240.00	67.50
2	295.00	275.00	7.08
3	425.00	335.00	0.77
4	855.00	625.00	9.39

图 7 $E \parallel C$ 条件下, (a)— ε'' 和 (b)— I_m/ε 随 ω 变化的曲线(K-K 分析的结果)Fig. 7 (a)— ε'' vs. and (b)— I_m/ε vs. ω with $E \parallel C$, in terms of K-K analysis

印结果, 我们可以在 $\varepsilon''(\omega)$ 和 $I_m[1/\varepsilon(\omega)]$ 曲线上, 找到一个不太明显的峰值点, 即表 5 中

图 8 $E \parallel C$ 条件下, 利用加式拟合函数计算出的 R 随 ω 的变化曲线Fig. 8 R vs. ω with $E \parallel C$, using addition form of ε

标号为 3 的那组值。剩下的一个小峰在 K-K 分析中体现不出来。我们根据喇曼谱的数据^[11]知道在 $\omega_j \sim 275 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_j \sim 295 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个模, 于是在 K-K 分析结果中找出 $\omega_j = 275 \text{ cm}^{-1}$ 所对应的 $\varepsilon''(\omega_j) = 7.08 \Rightarrow EP_j^0$, 从而得到了表 5 中标号为 2 的那组值。将表 5 的 4 组初值分别用乘式和加式进行曲线拟合, 结果见表 6、表 7。我们在图 2 和图 8 中给出了由乘式和加式拟合出的函数 R_{cal} 与实验曲线 R_{exp} 的对比情况, 从图看来, 似乎加式的结果好些, 但从表 7 看到 $\rho_3 = -32.9$ 出现负值, 不符合物理实际, 仔细观察加式所得结果发现, 它主要对标号为 1 和 4 的两个大峰进行拟合, 程序自动出现 $\rho_3 < 0$ 以抵消 ρ_2 的贡献。所以加

式形式的拟合函数不能对大峰湮没小峰的谱线进行满意的拟合。乘式拟合函数则能体现小峰的作用, 将表 6 的结果与文献[11]、[13]中的实验数据相比较可得一致的结果*。 $E \parallel C$ 时振子拟合所得到的光学常数参见图 9~10。

* 对于大峰湮没小峰的谱线(图 2)其拟合结果不如各模能分开的谱线(图 1)好。

表 6 乘式拟合的振子参数 ($E // C$)

Table 6 Oscillator parameters using multiplication form of ϵ , with $E // C$

ω_j^j	ω_j	γ_j
262.35	251.29	11.92
344.57	276.22	17.83
427.33	335.27	23.55
857.12	647.04	31.22

表 7 加式拟合的振子参数 ($E // C$)

Table 7 Oscillator parameters using addition form of ϵ , with $E // C$

	ρ_j	ω_j	γ_j
1	4189.8	256.2	19.6
2	93.5	274.0	7.0
3	-32.9	336.0	3.1
4	1678.8	639.7	31.5

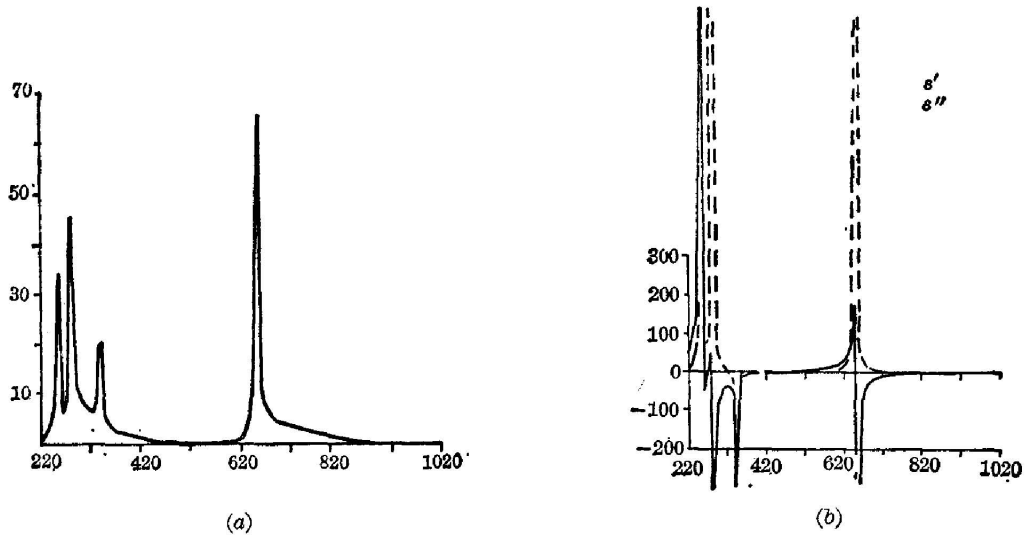


图 9 $E // C$ 条件下, (a) $-n$ 和 (b) $-K$ 随 ω 变化的曲线 (乘式拟合的结果)
 Fig. 9 (a) $-n$ vs. and (b) $-K$ vs. ω with $E // C$, using multiplication form of ϵ

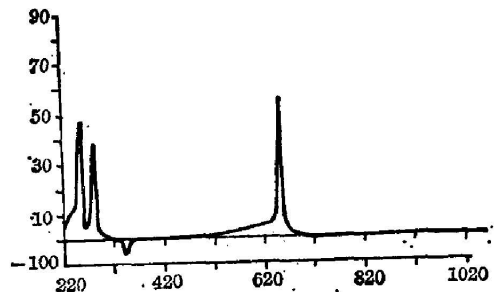
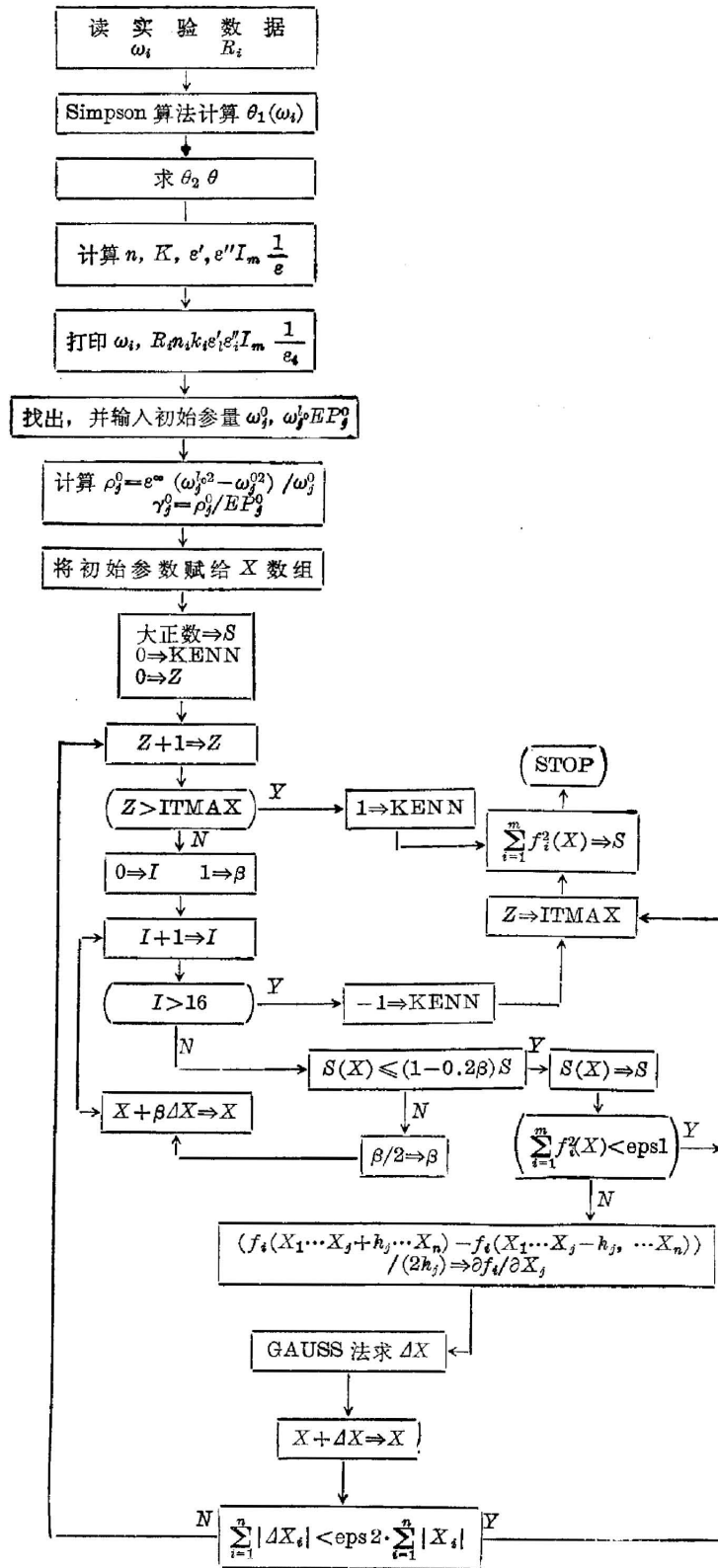


图 10 $E // C$ 条件下, ϵ' 与 ϵ'' 随 ω 变化的曲线, 其中实线是 ϵ' , 虚线是 ϵ'' (乘式拟合的结果)
 Fig. 10 ϵ' and ϵ'' vs. ω with $E // C$, where solid and dotted lines represent ϵ' and ϵ'' respectively and multiplication form of ϵ is used

[附录] 程序算法框图



程序框图中各参量的说明:

N : 自变量(可调参数)的个数。

M : f_i 函数的个数。

X : N 维数组, 自变量数组。

H : N 维数组, 为中心差分求导数的步长向量。

F : M 维数组, $F(I)$ 中放入函数 $f_i(X)$ 的数值。

ITMAX: 开始时存放最大迭代次数, 最终存放实际迭代次数。

EPS1: 人为给出的实数, 当 $\sum_{i=1}^M f_i^2(X) < \text{EPS1}$ 时迭代终止, 程序正常转出。

EPS2: 人为给出的实数, 当 $\sum_{i=1}^N |\Delta X_i^{(k)}| < \text{EPS2} \sum_{i=1}^N |X_i^{(k+1)}|$ 时, 迭代终止, 程序正常转出。

S : 开始时赋一个大正数, 最终 $S = S(X^{\text{ITMAX}})$ 。

KENN: 程序转出口的标志符。

参 考 文 献

- [1] H. W. Verleur; *J. Opt. Soc. Am.*, 1968, **58**, No. 10 (Oct), 1356.
- [2] O. K. Kim, W. G. Spitzer; *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**, No. 6 (Jun), 4362.
- [3] R. Loudon; *«The Quantum Theory of Light»*. (Oxford, Clarendon, 1973), Chapter 4.
- [4] H. J. Bowlden, J. K. Wilmshurst; *J. Opt. Soc. Am.*, 1963, **53**, No. 9 (Sep), 1073.
- [5] T. S. Robinson; *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **B65**, (Nov), 910.
- [6] M. Gottlieb; *J. Opt. Soc. Am.*, 1960, **50**, No. 4 (Apr), 343.
- [7] P. N. Schatz, S. Maeda et al; *J. Chem. Phys.*, 1963., **38**, No. 11 (Jun), 2658.
- [8] D. G. Thomas, J. Hopfield; *Phys. Rev.*, 1959, **116**, No. 3 (Nov), 573.
- [9] G. Andermann, et al.; *J. Opt. Soc. Am.*, 1965, **55**, No. 10 (Oct), 1210.
- [10] C. H. Werneke, E. Salje; *Infrared Phys.*, 1980, **20**, No. 1 (Jan), 59.
- [11] A. S. Barker, R. Loudon; *Phys. Rev.*, 1967, **153**, No. 2 (Jun), 433.
- [12] J. D. Axe, D. F. O. Kane; *Appl. Phys. Lett.*, 1966 **9**, No. 1 (Jul), 58.
- [13] I. P. Kaminov, W. D. Johnston; *Phys. Rev.*, 1967, **160**, No. 3 (Aug), 519.

Data analysis of infrared reflection spectra of LiNbO₃ and other crystals

LIU YAN AND LIAO LIJI

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University)

(Received 4 March 1985; revised 31 May 1985)

Abstract

Data analysis is made by using classical oscillator fit method with preliminary data obtained from a Kramers-Kronig analysis which leads to a rapid convergence of the procedure. It has been found that the procedure can be used satisfactorily for the analysis of infrared reflection spectra of both the crystals (such as α -quartz) with separated bands, and LiNbO₃ with overlapping bands having remarkably different intensities. Even those spectra with weak bands fading into strong ones can be processed satisfactorily.