

LiZnTa₃O₉ 晶体的喇曼光谱及其对称性

蓝国祥 李 兵 王华馥
(南开大学物理系)

提 要

本文首次获得了 LiZnTa₃O₉ 晶体的喇曼光谱, 并与 LiTaO₃ 的喇曼光谱进行了比较。前向喇曼散射表明此晶体不存在极化声子色散, 从而断定其对称性是 D_{3d} 点群, 然后对 LiZnTa₃O₉ 的喇曼光谱进行了识别和讨论。

一、引 言

LiZnTa₃O₉ 多晶由 Кутюлин 等^[1]首次合成, 他们认为这是一种混晶型化合物; 根据此化合物的 X 射线粉末衍射花样与钽酸锂(LiTaO₃)相同, 从而断定此化合物的晶体结构与钽酸锂类似。钽酸锂的晶体结构早已测定^[2], 但 LiZnTa₃O₉ 的晶体结构至今还未测定, 其喇曼光谱也未见文献报道, 本文对中国科学院物理所首次生长的 LiZnTa₃O₉ 单晶进行了喇曼光谱研究。

LiZnTa₃O₉ 的 X 射线劳厄照相与 LiTaO₃ 也十分类似, 如果据此就认为其对称性与 LiTaO₃ 同样也是 O_{3v} 点群, 显然是不妥的。因为根据劳厄照相还不能确定 LiZnTa₃O₉ 晶体的点群是 O_{3v} 、 D_3 和 D_{3d} 中的那一个。本文利用前向喇曼散射观察到此晶体不存在极化声子(polariton)色散, 从而断定其点群是 D_{3d} 。然后对 LiZnTa₃O₉ 的喇曼光谱进行了识别和讨论。

二、实验与结果

根据晶体喇曼张量^[3], 我们分析了 O_{3v} 、 D_3 和 D_{3d} 三个点群的离子晶体, 在 $X(ZZ)X + \Delta Y$ 和 $X(ZY)X + \Delta Z^*$ 两种前向几何配置下, 能获得喇曼散射的声子和极化声子。此分析结果列于表 1。

从表 1 可以看出, 如果在 $X(ZZ)X + \Delta Y$ 和 $X(ZY)X + \Delta Z$ 两种配置下都能观察到极化声子色散, 则该晶体的对称性是 O_{3v} 点群, 如 LiTaO₃ 就是这种晶体; 如果在 $X(ZY)X + \Delta Z$ 配置下能观察到极化声子色散而在 $X(ZZ)X + \Delta Y$ 配置下观察不到, 则该晶体的对称性是 D_3 点群, α -水晶就是如此; 如果在两种配置下都观察不到极化声子色散, 则该晶体的对称性应是 D_{3d} 点群。

收稿日期: 1985 年 7 月 22 日; 收到修改稿日期: 1985 年 11 月 29 日

* 描写前向喇曼散射几何配置的符号见文献[4]。

Table 1 Phonons and polaritons of ionic crystals with C_{3v} , D_3 and D_{3d} point groups observed with forward-Raman scattering geometries

geometry	C_{3v}	D_3	D_{3d}
$X(ZZ)X+4Y$	$A_1(TO)$ polariton	A_1	A_{1g}
$X(ZY)X+4Z$	$E(TO)$ polariton	anormalour polariton	E_g

喇曼光谱样品按 $X-Y-Z$ 切割成四方块, X 、 Y 、 Z 是按物理定向确定的直角坐标系, 其中 Z 轴选取在三次对称轴的方向上。前向散射的实验装置如图 1 所示。入射光为氩离子激

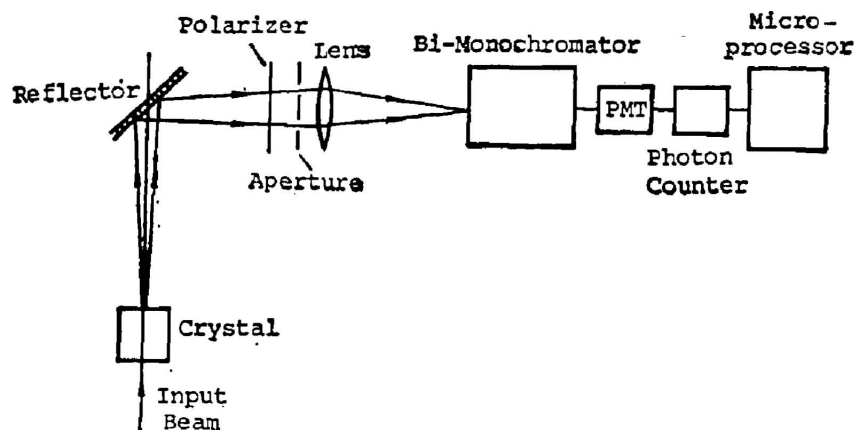


Fig. 1. Experimental arrangement for forward-Raman scattering

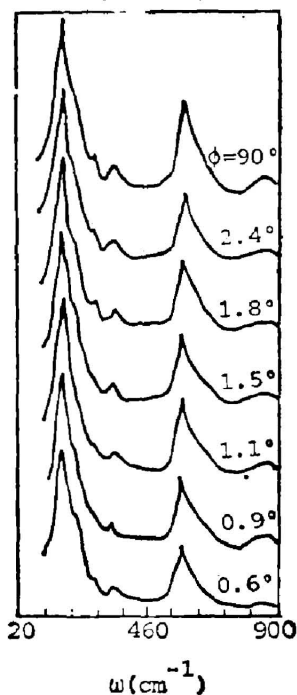


Fig. 2 Raman spectra of $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ with $X(ZZ)X+4Y$ geometry (ϕ —Internal scattering angle)

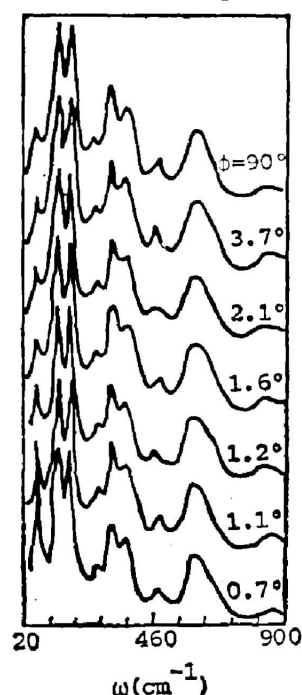


Fig. 3 Raman spectra of $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ with $X(ZY)X+4Z$ geometry (ϕ —Internal scattering angle)

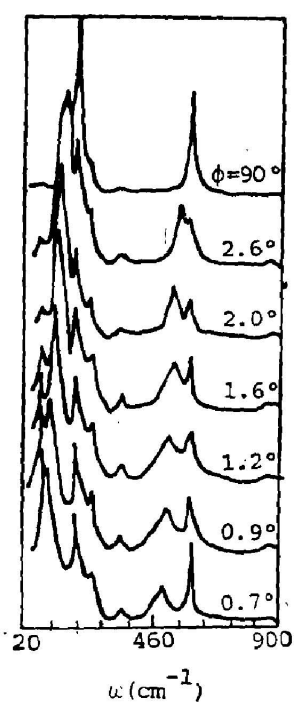


Fig. 4 Raman spectra of $A_1(TO)$ polariton in $LiTaO_3$, with $X(ZZ)X+4Y$ geometry (ϕ —Internal scattering angle)

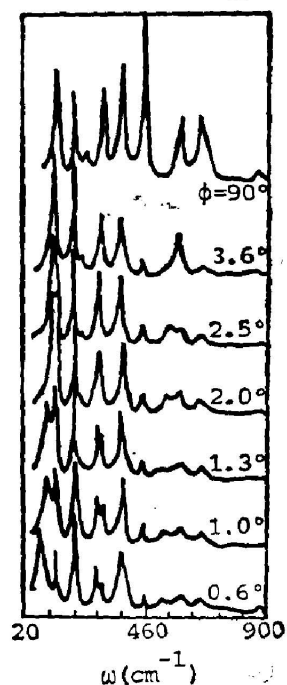


Fig. 5 Raman spectra series of $E(TO)$ polariton in $LiTaO_3$, $X(ZY)X+4Z$ geometry (ϕ —Internal scattering angle)

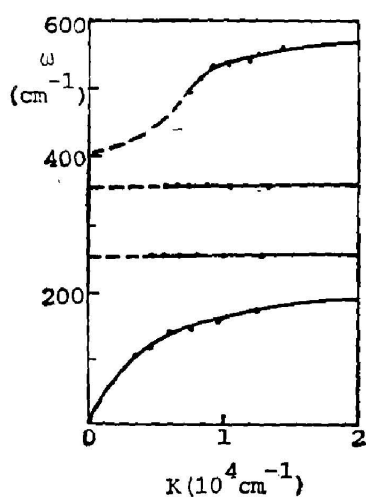


Fig. 6 $A_1(TO)$ polariton dispersion curve of $LiTaO_3$

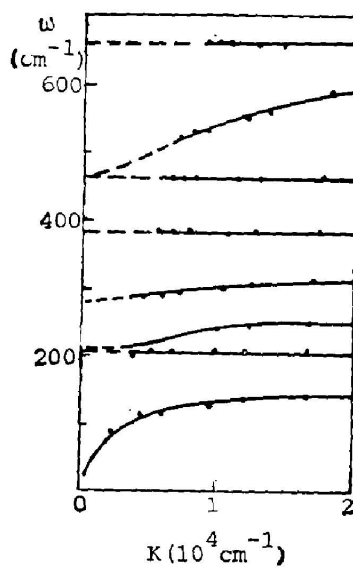


Fig. 7 $E(TO)$ polariton dispersion curve of $LiTaO_3$

光器的 514.5 nm, 功率约 150 mW。双单色器为 SPEX-1403 型。

采用 $X(ZZ)X + \Delta Y$ 和 $X(ZY)X + \Delta Z$ 配置记录的 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 前向喇曼散射光谱分别示于图 2 和图 3。为了对比, 我们还用这两种配置记录了 LiTaO_3 的 $A_1(TO)$ 和 $E(TO)$ 极化声子的喇曼光谱(图 4 和图 5), 由这两组喇曼光谱得出的 $A_1(TO)$ 和 $E(TO)$ 极化声子色散曲线示于图 6 和图 7。我们得到的钽酸锂 $A_1(TO)$ 极化声子色散曲线的低频支 ($0 \sim 204 \text{ cm}^{-1}$) 与文献[5]中的一致, 而 $E(TO)$ 极化声子的 $0 \sim 142 \text{ cm}^{-1}$ 、 $278 \sim 314 \text{ cm}^{-1}$ 和 $465 \sim 596 \text{ cm}^{-1}$ 三支又与文献[6]中的一致。我们得到的其余色散支未见文献报道, 本文较完全地得到了 LiTaO_3 极化声子色散曲线的实验结果。

三、讨 论

上述实验结果表明, 在 $X(ZZ)X + \Delta Y$ 和 $X(ZY)X + \Delta Z$ 两种配置下获得的 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 喇曼光谱中都没有观察到极化声子色散, 由此断定 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的对称性是 D_{3d} 点群。这一结论与会聚束电子衍射得到的结果是一致的^[7]。

在确定了 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体的对称性为 D_{3d} 以后, 就可以认定 $X(ZZ)X + \Delta Y$ 配置记录的是 A_{1g} 声子的散射, 由喇曼光谱可以确定 6 个 A_{1g} 声子的频率 (cm^{-1}): 174、209、270、343、585 和 860。而 $X(ZY)X + \Delta Z$ 配置记录的是 E_g 声子的散射, 并确定了 9 个 E_g 声子的频率 (cm^{-1}): 69、141、185、275、321、374、481、610 和 860。

通过比较可以看出, $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 与 LiTaO_3 的直角散射喇曼光谱有些相似, 这种相似性表明 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 与 LiTaO_3 一样, 其晶体结构也是由氧八面体 (TaO_6) 基团所组成; 而这两种晶体中较强的 A 和 E 模的喇曼光谱主要由氧八面体贡献。关于由氧八面体组成的离子晶体喇曼光谱的相似性 Last^[8] 和其他作者^[9,10] 已有讨论。

通过比较还可以看出, $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 的散射峰比 LiTaO_3 的宽得多。宽的喇曼散射峰是混晶型化合物所特有的, 例如 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ 晶体就是如此^[11]。在混晶中由于某些原子分布无序, 使平移对称性遭到一定程度的破坏, 喇曼散射的波矢守恒定则不再被严格遵守, 从而导致混晶的喇曼散射峰比纯晶体的更宽。所以宽的散射峰是 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 为混晶型化合物的有力证据。

中国科学院物理所晶体室向我们提供 $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$ 晶体对, 此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] С. А. Купцова и др.; Докл. А. Н. СССР, 1967, **175**, Вып. 2, 497.
- [2] S. C. Abrahams et al.; *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, **28**, No. 9 (Sep), 1685.
- [3] M. Poulet, J. P. Mathieu; «*Vibrations Spectra and Symmetry of Crystals*», Translated by Simieric, Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., 1976, p. 326.
- [4] A. F. Penna et al.; *Phys. Rev. (B)*, 1976, **13**, No. 11 (Jun), 4907.
- [5] Э. М. Хашхожов и др.; ДТТ, 1970, **12**, Вып. 4 (Апр), 1208.
- [6] О. А. Акциперга и др.; ДТТ, 1975, **17**, Вып. 5 (Мая), 1508.
- [7] 钱英等; «物理学报», 1984, **33**, No. 12 (Dec), 1687.
- [8] J. T. Last; *Phys. Rev. (A)*, 1957, **105**, No. 6 (Mar), 1740.

- [9] Gerald Burus *et al.*; *Solid State Comm.*, 1969, **7**, No. 13 (Jul), 933.
[10] A. Boudon, J. Sapiel; *Phys. Rev. (B)*, 1980, **21**, No. 1 (Jan), 61.
[11] B. K. Chang *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1966, **17**, No. 14 (Oct), 755.

Raman spectra and symmetry of LiZnTa₃O₉ crystal

LAN GUOXIANG, LI BING AND WANG HUAFU
(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

(Received 22 July 1985; revised 29 November 1985)

Abstract

Raman spectra of LiZnTa₃O₉ crystal have been obtained for the first time and compared with those of LiTaO₃. Rorward-Raman scattering shows that there is no polariton dispersion in LiZnTa₃O₉, thus we can conclude that the symmetry of LiZnTa₃O₉ crystal is D_{3d} point group. Finally, Raman spectra of LiZnTa₃O₉ are assigned and discussed.