

Relative Raman-Intensitäten der Phononen von LiNbO_3

Michael Nippus

Universität München, Sektion Physik, Lehrstuhl J. Brandmüller, München

(Z. Naturforsch. 31 a, 231–235 [1976]; eingegangen am 19. Januar 1976)

Relative Raman Intensities of the Phonons of LiNbO_3

In the last few years the assignment of the optical phonons of LiNbO_3 to the different symmetry species was often changed. We therefore concluded that the relative intensities of the Raman lines must be re-examined. According to all elements of the Raman tensor, the fundamental spectra were recorded separately as far as possible. The relative intensities are listed within an error of 7 or 40 percent, each according to signal-to-noise-ratio and/or overlapping of nearby lines.

Einleitung

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften von kristallinem LiNbO_3 werden seit einigen Jahren technisch verwendet wie etwa bei Laserfrequenzverdopplern und in parametrischen Oszillatoren. Der Kristall wurde daher mehrfach in theoretischen Arbeiten als Modell für numerische Berechnungen derartiger optischer Eigenschaften herangezogen. In neuerer Zeit zeigte sich jedoch, daß die für die meisten dieser Rechnungen zugrunde gelegten experimentellen Meßergebnisse älterer Arbeiten, wie etwa die von Kaminow und Johnston¹, Schaufele und Weber² und Barker und Loudon³, dringend einer Korrektur bedurften. So wurde von Claus, Borstel, Wiesendanger und Steffan 1972⁴ eine vollständige Zuordnung aller polaren Phononen aufgrund von Richtungsdispersionsmessungen im Raman-Effekt bestimmt. Die Meßdaten bezüglich relativer Streuintensitäten der langwelligen Phononen aus den älteren Arbeiten sind daher ebenfalls dringend korrekturbedürftig. Bislang sind jedoch keine derartigen Messungen veröffentlicht worden. Die vorliegende Arbeit will diese Lücke schließen.

Theorie

LiNbO_3 ist ein polarer einachsiger Kristall, der der Kristallklasse C_{3v} ($= 3m$) angehört. Im Raman-Effekt wie im Infraroten sind 4 Phononen der Rasse A_1 und 9 der Rasse E erlaubt. Aufgrund der Existenz weitreichender elektrostatischer Felder wird die TO-LO-Entartung der Moden aufgehoben, so daß insgesamt je 13 transversale bzw. longitudinale optische Phononen beobachtet werden können. Die

relativen Streuintensitäten der langwelligen Gitterschwingungen errechnen sich nach Burstein, Ushioda und Pinczuk⁵ bzw. Merten⁶ wie folgt

$$S = A \left[\mathbf{e}_i \left(\sum_j \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \chi_{\beta\gamma}}{\partial Q_{aj}} Q_{aj}(\omega) + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \chi_{\beta\gamma}}{\partial E_{\alpha}} E_{\alpha}(\omega) \right) \mathbf{e}_s \right]^2 \quad (1)$$

Darin sind $\mathbf{e}_i$ und $\mathbf{e}_s$ die Einheitsvektoren der Polarisation des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes, $Q_{aj}(\omega)$ die Normalkoordinatenkomponenten in der Hauptrichtung α , $E_{\alpha}(\omega)$ die elektrischen Feldkomponenten, $\partial \chi_{\beta\gamma} / \partial Q_{aj}$ die atomaren Verschiebungstensorelemente und $\partial \chi_{\beta\gamma} / \partial E_{\alpha}$ die Elemente des elektrooptischen Tensors. Die Form des atomaren Verschiebungstensors und die des elektrooptischen Tensors kann den bekannten Tabellen wie etwa in⁶ entnommen werden. Für rein transversale optische Phononen ist $E_{\alpha} = 0$. Die Tensoren für die Kristallklasse C_{3v} haben die Form

$$R^{E(x)} = \begin{pmatrix} \cdot & d & xz \\ d & \cdot & \cdot \\ zx & \cdot & \cdot \end{pmatrix}; \quad R^{E(y)} = \begin{pmatrix} d & \cdot & \cdot \\ \cdot & -d & xz \\ \cdot & zx & \cdot \end{pmatrix};$$

$$R^{A_1(z)} = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & zz \end{pmatrix}. \quad (2)$$

$E(x)$, $E(y)$ und $A_1(z)$ bezeichnen die Schwingungsrassen bzw. die Richtungen, in denen das für die IR-Aktivität verantwortliche Dipolmoment jeweils verläuft (x , y und z). Eingesetzt in die Formel (1) folgt für verschiedene Streugeometrien, daß nur Rückwärtsstreuung eine optimale Trennung aller Schwingungsrassen ermöglicht (siehe Tabelle 1). Für die Streuintensität sind dabei Normalkoordinatenkomponenten nur in einer der drei Hauptrichtungen verantwortlich. Lediglich die Intensitäten der longitudinalen E -Phononen bezüglich zx sind nur

Tab. 1. Streugeometrien für die bestmögliche Trennung aller optischen Phononen in LiNbO₃ und die zu den jeweiligen Phononen gehörigen Proportionalitätskonstanten der relativen Streuintensitäten. α steht für die atomaren Verschiebungstensorelemente, β für die electrooptischen Tensorelemente. $\bar{x}$ bedeutet: antiparallel zu x .

Nr.	Streugeometrie	$A_1(T)$	$A_1(L)$	$E(T)$	$E(L)$
1	$\bar{x}(z z) x$	$(z z)^2 \alpha^2$			
2	$\bar{x}(y z) x$			$(x z)^2 \alpha^2$	
3	$y(x x) \bar{y}$	$a^2 \alpha^2$			$d^2(\alpha + \beta)^2$
4	$y(z x) \bar{y}$			$(z x)^2 \alpha^2$	
5	$z(y y) \bar{z}$		$a^2(\alpha + \beta)^2$	$d^2 \alpha^2$	
6	$z(x y) \bar{z}$			$d^2 \alpha^2$	
7	$y(z y) x$			$(z x)^2 \alpha^2/2$	$(z x)^2 \alpha^2/2 \cdot (\alpha + \beta)^2/2$

über ein 90°-Raman-Spektrum zu bestimmen. Bei den in Tab. 1 aufgeführten Streugeometrien ist gewährleistet, daß keine Richtungsdispersion der Phononenfrequenzen auftritt⁶. Der Winkel zwischen der optischen Achse z und dem Wellenvektor des jeweils beobachteten Phonons ist entweder 0° oder 90°. Ferner sind die Streugeometrien so gewählt, daß die Polarisationsrichtung des gestreuten Lichts in bezug auf den Spektrographen für alle Spektren gleich bleibt. Der Einfluß der Gerätepolarisation ist so eliminiert. Die verschiedenen Geometrien werden über die Polarisation des einfallenden Lichtes e_i und über die Orientierung des Kristalls gegenüber der Apparatur eingestellt. Die Streugeometrien Nr. 2 und Nr. 4 bzw. Nr. 5 und Nr. 6 müssen bezüglich der $E(T)$ -Intensitäten identisch sein und können deshalb zur Kontrolle der Justierung und zur Fehlerabschätzung verwendet werden. Zur Normierung aller Phononenintensitäten benutzt man zweckmäßigerweise eine Mode der Rasse $E(T)$, bei der S proportional zu $(zx)^2$ ist, da so auch der direkte Vergleich mit dem 90°-Spektrum Nr. 7 möglich wird. Die Proportionalitätskonstante A in Gl. (1) enthält sämtliche Größen, die bei der Bestimmung der relativen Intensitäten konstant gehalten werden müssen.

Experiment

Die Raman-Streuanordnung ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Der Laser L war ein Kr-Ionenlaser mit einer maximalen Ausgangsleistung von 500 mW bei 6471 Å. Ein Geradsichtprisma G und eine Lochblende B blendeten die Plasmalinien des Lasers aus, welche bei Rückwärtsstreuung besonders stark zu erwarten waren. Zur Drehung der Polari-

sationsrichtung e_i um 90° diente eine $\lambda/2$ -Quarzplatte Q. Über die Umlenkspiegel S strahlte der Laser unfokussiert in den Kristall. Der zweite Spiegel war auf seiner Rückseite zur Ausblendung intensiver Rayleigh-Reflexe geschwärzt. Beobachtet wurde die reflektierte Strahlung im Halbkegel HK, dessen Öffnungswinkel durch die Abbildungsoptik zum Spektrometer auf etwa 14° begrenzt war, im Kristall wegen $n=2,2$ auf etwa 7°. Aus dem Streudreieck in Abb. 1, das sich aus der Quasiimpulserhaltung

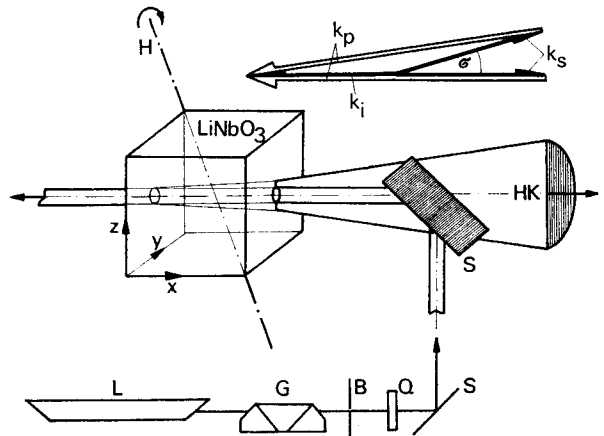


Fig. 1. Experimentelle Anordnung für Rückwärtsstreuung. Erläuterung im Text.

ergibt, kann man entnehmen, daß die Abweichung der Phononenwellenvektorrückrichtung von der optischen Achse der Apparatur höchstens $\pm 2^\circ$ sein kann. k_p war deshalb in allen Spektren innerhalb von $\pm 2^\circ$ senkrecht oder parallel zur optischen Achse des LiNbO₃-Kristalls. Richtungsdispersion war somit weitgehend ausgeschlossen. Der Kristall war parallel zu den Hauptachsen geschnitten und hatte exakte Würfelform (Kantenlänge 9 mm), daher brauchten keine Korrekturen der Raman-Intensitäten wegen verschiedener Streuvolumina erfolgen. Die Probe wurde in den von Nippus⁷ beschriebenen Kristallhalter eingesetzt. So konnten alle nötigen Orientierungen allein durch Drehen des Kristalls um die Achse H reproduzierbar eingestellt werden und die Streukegelform ließ sich genau einhalten. Für das 90°-Raman-Spektrum wurde der zweite Spiegel entfernt und der Erregerstrahl mit dem ersten Spiegel in die Probe gerichtet. Wegen der gleichen Lage des Kristalls im Strahlengang war auch die Gitterausleuchtung bei allen Spektren nahezu gleich, was zusätzliche Intensitätsstörungen verhinderte. Der Doppelmonochromator hatte Gitter mit 1200 Strichen/mm, optimiert für 7000 Å. Die spektrale Spaltbreite war 5 cm^{-1} . Der S-20-Photomultiplier hatte durch magnetische Defokussierung eine effektive

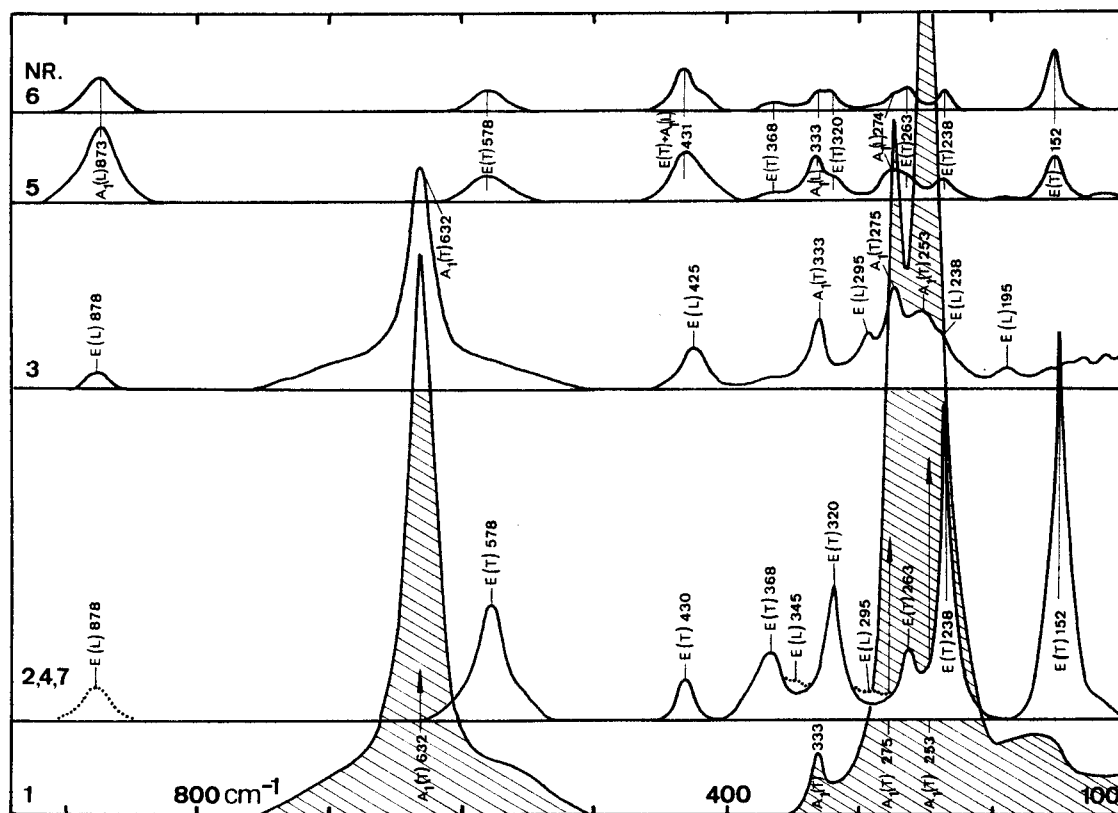


Fig. 2. Raman-Spektren von LiNbO₃. Intensitäten sind vertikal vergleichbar. Die Spektrennummern entsprechen den Nummern der Streugeometrien in Tabelle 1.

lichtempfindliche Fläche von $1 \times 10 \text{ mm}^2$, der Dunkelstrom bei Zimmertemperatur lag bei 30 cps und konnte vernachlässigt werden. Die Linearität der Anzeige von Photonen-zähler und Schreiber war bei allen Empfindlichkeitsstufen gesichert. Die spektrale Empfindlichkeit des gesamten optischen Systems wurde mit einer geeichten Wolframbandlampe bei 2200 K gemessen. Der Durchmesser des unfokussierten Erregerlichtstrahls lag bei 1,5 mm an den $1/e^2$ -Punkten. So überdeckte das zylinderförmige Streuvolumen einen großen Teil des Kristalls, wodurch Oberflächen- oder Gitterfehler ausgeglichen wurden. Mit der Registrierung der Raman-Spektren wurde erst etwa 20 Minuten nach Einstellung einer neuen Streugeometrie begonnen, damit die Intensitätsschwankungen wegen der Änderung der Doppelbrechung, „Optical Damage“⁸, in einen stationären Zustand übergegangen waren. Die Abb. 2 zeigt erstmals eine Übersicht über die Intensitätsverhältnisse nahezu aller optischen Phononen im Raman-Effekt bezüglich sämtlicher Raman-Tensorelemente. Der Intensitätsmaßstab ist für alle Streugeometrien derselbe. Die spektrale Durchlässigkeit der Apparatur

fällt in erster Näherung im Bereich 100 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} von 100% auf 50% ab.

Auswertung der Raman-Spektren

Für die Bestimmung der integrierten Streuintensitäten der Raman-Linien

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) d\omega \quad (3)$$

wurde je nach Streugeometrie die größtmögliche Empfindlichkeit der Elektronik verwendet. Die Form der einzelnen Linien wird besonders in den Flügeln durch ein Lorentz-Profil beschrieben:

$$S(\omega) = S_{\max} \Gamma^2 [(\omega_{\max} - \omega)^2 + \Gamma^2]^{-1}. \quad (4)$$

Somit konnten Störungen durch Phononen zweiter Ordnung vom Rand der Brillouin-Zone oder verbotene Schwingungen durch diffuse Raman-Erregung in der Probe ausgesondert werden. Diese Methode erfordert die genaue Kenntnis der Halbwertsbreite 2Γ , der Peakfrequenz $\omega_{\max}$ und der Peak-

Tab. 2. Relative Intensitäten der optischen Phononen von LiNbO₃ bezüglich der in Tab. 1 genannten Raman-Tensorelemente. Halbwertsbreiten 2Γ in cm⁻¹, „ü“ siehe Text.

Streu geometrie 1		2/4		3		5		6		7	
Phonon	cm ⁻¹	S	2 Γ	S	2 Γ	S	2 Γ	S	2 Γ	S	2 Γ
<i>E</i> (<i>T</i>)	152			1240	12			150	12	210	12 ü
<i>E</i> (<i>L</i>)	195					30	12				
<i>E</i> (<i>T</i>)	238			935	11			80	11 ü	80	11 ü
<i>E</i> (<i>L</i>)	238					40	12			935	11
<i>A</i> ₁ (<i>T</i>)	253	6800	26			580	26 ü				
<i>E</i> (<i>T</i>)	263			210	13			20	13 ü	210	13
<i>A</i> ₁ (<i>L</i>)	274							170	18	100	18 ü
<i>A</i> ₁ (<i>T</i>)	275	1400	12			260	12 ü				
<i>E</i> (<i>L</i>)	295					120	12				
<i>E</i> (<i>T</i>)	320			550	15			40	15 ü	50	15 ü
<i>A</i> ₁ (<i>L</i>)	333							160	12	90	12 ü
<i>A</i> ₁ (<i>T</i>)	333	160	11			220	11 ü				
<i>E</i> (<i>L</i>)	345									80	11
<i>E</i> (<i>T</i>)	368			400	22			60	22 ü	400	22
<i>E</i> (<i>L</i>)	425					220	16				
<i>E</i> (<i>T</i>)	430			150	12			} 380	30	} 300	20
<i>A</i> ₁ (<i>L</i>)	431										
<i>E</i> (<i>T</i>)	578			1000	22			340	37!	260	26
<i>A</i> ₁ (<i>T</i>)	632	5300	24			2200	24 ü			1000	22
<i>A</i> ₁ (<i>L</i>)	873							970	26	480	26
<i>E</i> (<i>L</i>)	878					140	23			440	24

intensität $S_{\max}$. Bei starken und gut isolierten Linien wie in den Spektren Nr. 1, 2, 4, 7 bekommt man relativ genaue Halbwertsbreiten; diese wurden dann in Spektren, wo dieselben Linien gemäß eines anderen Raman-Tensorelements schwächer und von anderen Moden überlagert waren, übernommen (Tab. 2: „ü“). So konnte die Willkür bei der Bestimmung der Streuintensitäten in gewissen Grenzen gehalten werden, wenn Linien von zunächst unbekannter Halbwertsbreite von anderen bekannter Halbwertsbreite eingeschlossen waren. Mit einem Planimeter wurden die so gewonnenen Flächen je 5mal bestimmt. Die Fehlerstatistik für die Flächenmessung ergab bei großem Signal-Rausch-Verhältnis (etwa 100) und voller Ausnützung der Papierbreite eine Standardabweichung von weniger als 1%, bei den schwachen Phononen (Signal-Rausch-Verhältnis etwa 3) einen Fehler von weniger als 5%. Die Normierung der Intensitäten erfolgte auf das *E*(*T*)-Phonon bei 578 cm⁻¹ mit $S=1000$. Die relativen Intensitäten aller übrigen Raman-Linien sind der Tab. 2 zu entnehmen. Tabelle 3 enthält die relativen Raman-Tensoren, bezogen auf die stärkste Linie *A*₁(*T*) 253 cm⁻¹ mit $(zz)\alpha=1$.

Raman-Intensitäten

Aus dem Vergleich der *E*(*T*)-Phononen in den Spektren Nr. 2 und Nr. 4 ergab sich $S_2/S_4 =$

$0,97 \pm 0,07$. Da die Intensitäten von Nr. 1 und Nr. 7 in der gleichen Größenordnung liegen, kann diese Standardabweichung von 7% auch für die *A*₁(*T*)-Phononen in Nr. 1 und die *E*(*L*)-Phononen in Nr. 7 angenommen werden. Die Gegenüberstellung der Intensitäten der *E*(*T*)-Phononen von Nr. 5 und Nr. 6 ergab $S_5/S_6 = 0,93 \pm 0,37$. Diese Streuung von etwa 40% ist hauptsächlich durch die Entzerrung der vielfach sich überschneidenden Linienprofile verursacht. Die Standardabweichung der in Tab. 2 angegebenen Halbwertsbreiten wurde auf ± 2 cm⁻¹ geschätzt. Ein Vergleich mit den in ¹ angegebenen Intensitäten zeigt, daß die Werte für die Phononen der Spektren Nr. 1, 2 und 4 innerhalb von $\pm 30\%$ übereinstimmen, während die übrigen Werte mehr als 500% abweichen können. Da in ¹ nur in 90°-Streuung gemessen wurde, mußten entweder mehrere verschiedenen geschnittene Kristalle verwendet werden, was die Normierung der Meßwerte sicher erschwerte, oder es wurde mit nur einem Kristall die Richtungsdispersion in Kauf genommen, wenn der Phononenwellenvektor etwa 45° gegen die *z*-Achse geneigt ist. Dann ist allerdings eine Entzerrung der Linienprofile sehr schwierig, da die gemischten Moden sehr intensiv sind und die viel schwächeren unverschobenen Phononen überdecken.

Die Halbwertsbreiten von ¹ sind durchschnittlich um den Faktor 2 zu klein, d. h. dort sind offenbar

Tab. 3. Relative Raman-Tensorelemente der optischen Phononen von LiNbO₃ bezogen auf $(z z) \propto$ von $A_1(T)$ 253 cm⁻¹.

A_1 - Rassen cm ⁻¹	Rel. Raman- Tensor			E - Rassen cm ⁻¹	Rel. Raman- Tensor		
(T) 253	0,29	0	0	(T) 152	0,16	0,16	0,43
	0	0,29	0		0,16	-0,16	0,43
	0	0	1,00		0,43	0,43	0
(L) 274	0,16	0	0	(L) 195	0,07	0,07	0
	0	0,16	0		0,07	-0,07	0
	0	0	0		0	0	0
(T) 275	0,20	0	0	(T) 238	0,11	0,11	0,37
	0	0,20	0		0,11	-0,11	0,37
	0	0	0,45		0,37	0,37	0
(L) 333	0,15	0	0	(L) 238	0,08	0,08	0
	0	0,15	0		0,08	-0,08	0
	0	0	0		0	0	0
(T) 333	0,18	0	0	(T) 263	0,07	0,07	0,18
	0	0,18	0		0,07	-0,07	0,18
	0	0	0,15		0,18	0,18	0
(L) 431	0,24	0	0	(L) 295	0,13	0,13	0,12
	0	0,24	0		0,13	-0,13	0,12
	0	0	0		0,12	0,12	0
(T) 632	0,57	0	0	(T) 320	0,08	0,08	0,28
	0	0,57	0		0,08	-0,08	0,28
	0	0	0,88		0,28	0,28	0
(L) 873	0,38	0	0	(L) 345	0	0	0,11
	0	0,38	0		0	0	0,11
	0	0	0		0,11	0,11	0
				(T) 368	0,11	0,11	0,24
					0,11	-0,11	0,24
					0,24	0,24	0
				(L) 425	0,18	0,18	0
					0,18	-0,18	0
					0	0	0
				(T) 430	0,11	0,11	0,15
					0,11	-0,11	0,15
					0,15	0,15	0
				(T) 578	0,21	0,21	0,38
					0,21	-0,21	0,38
					0,38	0,38	0
				(L) 878	0,14	0,14	0,25
					0,14	-0,14	0,25
					0,25	0,25	0

die halben Halbwertsbreiten Γ angegeben. Im Spektrum Nr. 6 haben die $A_1(L)$ -Phononen einen De-

polarisationsgrad von etwa 0,6 gegenüber Nr. 5, was vermutlich durch diffuse Raman-Streuung verursacht wurde.

Raman-Wellenzahlen

Die Wellenzahlen aller identifizierten Phononen sind im Mittel um -2 cm⁻¹ gegenüber denen von ⁴ verschoben, die Standardabweichung von ± 2 cm⁻¹ stimmt mit der Fehlerangabe von ⁴ überein. Die Linearität der Wellenzahlenanzeige des Doppelmonochromators, die Synchronisierung mit dem Schreiberantrieb und die Einstellung auf die Rayleigh-Linie war auf ± 1 cm⁻¹ genau. So scheinen die Wellenzahlen der starken Linien der Spektren Nr. 1, 2, 4 und 7 mit dieser Genauigkeit festzustehen, die Genauigkeit der übrigen wird auf ± 2 cm⁻¹ geschätzt. In ⁴ wurde ein $E(L)$ -Phonon bei 371 cm⁻¹ festgestellt, während IR-Messungen ³ eine Linie der obigen Rasse bei 345 cm⁻¹ ergeben. Diese letzte Zuordnung konnte im Raman-Spektrum Nr. 7 bestätigt werden.

Zusammenfassung

Die Zuordnung der optischen Phononen von LiNbO₃ nach ⁴ konnte durch sorgfältige Messung der relativen Streuintensitäten für 21 von 26 möglichen Phononen bestätigt werden. Die relativen Intensitäten sind je nach Raman-Tensorelement auf 7 bzw. 40% genau ermittelt worden, sie liegen innerhalb von 3 Größenordnungen. Die noch fehlenden Moden haben eine kleinere Streuintensität als 1/1000 der stärksten Linie $A_1(T)$ bei 253 cm⁻¹. Die früheren Messungen ¹ konnten nur zum Teil bestätigt werden, Diskrepanzen von mehr als 500% treten bei den schwächeren Linien der Streugeometrien Nr. 3, 5 und 6 auf.

Anerkennung

Der Autor dankt den Herren Brandmüller und Claus für Hinweise bei der Abfassung des Manuskripts. Der Kr-Ionenlaser stammt aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

¹ I. P. Kaminow u. W. D. Johnston, jr., Phys. Rev. **160**, 519 [1967].

² R. F. Schaufele u. M. J. Weber, Phys. Rev. **152**, 705 [1966].

³ A. S. Barker, jr. u. R. Loudon, Phys. Rev. **158**, 433 [1967].

⁴ R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger u. L. Steffan, Phys. Rev. B **6**, 4878 [1972]; Z. Naturforsch. **27a**, 1187 [1972].

⁵ E. Burstein, S. Ushioda u. A. Pinczuk, Light Scattering Spectra of Solids, ed. G. B. Wright, Springer-Verlag, New York 1969, p. 43.

⁶ R. Claus, L. Merten, u. J. Brandmüller, Light Scattering by Phonon-Polaritons, Springer Tracts 75 (1975).

⁷ M. Nippus, J. Phys. E, Sci. Instrum. **7**, 789 [1974].

⁸ F. S. Chen, J. Appl. Phys. **40**, 3389 [1969].