

# KTiOPO<sub>4</sub> 晶体的喇曼光谱研究

李丽霞 王继扬 韩建儒 刘耀岗

(山东大学)

**提要:** 本文报道了优质非线性晶体 KTiOPO<sub>4</sub> 的喇曼光谱, 在各种几何配置下获得了它的各类模, 计算了它们的相对强度, 讨论了结构与光谱的关系。

## Study on Raman spectra of KTiOPO<sub>4</sub> crystals

Li Lixia, Wang Jiyang, Han Jianru, Liu Yaogang

(Shandong University, Jinan)

**Abstract:** Raman spectra of nonlinear crystal KTiOPO<sub>4</sub> of superior quality are reported. Various modes of vibration are obtained with different kinds of geometry, and their relative Raman tensor intensities are determined, and the relationship between the spectra and its crystal structure is discussed.

### 一、引言

KTiOPO<sub>4</sub>(简称 KTP)晶体是一种优良的非线性光学晶体,是当前国际上公认的“全能”倍频材料。自1971年法国的 R. Masse 和 J. Crenier<sup>[1]</sup>首次报道后,关于其结构、生长和倍频性质等有不少文章发表<sup>[2~8,10]</sup>。我们采用熔盐法生长 KTP 晶体已获成功<sup>[9]</sup>,并可稳定生长 20×50×40mm 的高光学质量大单晶。

1980年, G. A. Massey 等人<sup>[11]</sup>在报道 KTP 晶体电光性质时简单报道了它的喇曼光谱,其范围为 150~850 cm<sup>-1</sup>,但未作认定和分析。本文报道了在 60~2000 cm<sup>-1</sup> 范围内以各种几何配置获得的 KTP 晶体的喇曼光谱,对各种模进行了分析认定,计算了各模

的相对强度,并讨论了晶体结构和喇曼光谱的关系。

### 二、实验和结果

在室温下 KTP 晶体属正交晶系,点群  $mm2$ , 空间群  $Pn2_1a$ <sup>[2]</sup>, 晶胞参数为  $a_0 = 1.2814$ ,  $b_0 = 1.0616$ ,  $c_0 = 0.6404$  nm, 每个单胞含有 8 个分子。从晶体外形看,二次轴平行于  $b$  轴。本实验所采用样品按  $x \parallel [001]$ 、 $y \parallel [010]$ 、 $z \parallel [001]$  方向切割后磨平抛光,样品为方形,大小为 4×4×5 mm<sup>3</sup>。实验装置见图 1。实验中采用 Ar 离子激光器的 514.5 nm 线束作激发源,出射功率 100mW, Spex1403 双单色谱仪记录,光电倍增管为 C31034,负 30°C 时暗记数为 12 pps,缝宽分别为 100,

收稿日期:1986年11月10日。

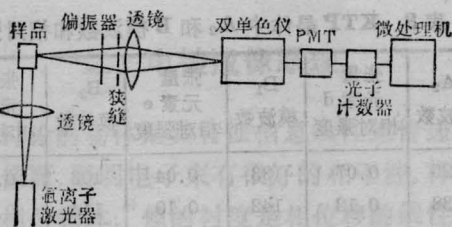


图1 实验装置示意图

320 × 3 μm.

正交晶系点群  $C_{2v}$  的所有光学模都是喇曼活性的，其喇曼张量具有以下为人们熟知的形式<sup>[12]</sup>：

$$\begin{matrix}
 A_1(z) & A_2 & B_1(x) & B_2(y) \\
 \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}, & \begin{bmatrix} d \\ d \end{bmatrix}, & \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}, & \begin{bmatrix} f \\ f \end{bmatrix}.
 \end{matrix}$$

KTP 晶体每个单胞中包含有 8 个分子，共有 192 个振动模，均为非简并模。由群论对称性分析，其中  $1A_1 + 1B_1 + 1B_2$  为声学模， $31A_1 + 32A_2 + 63B_1 + 63B_2$  为光学模。喇曼活性模中， $A_1$ 、 $B_1$  和  $B_2$  模为极性模，故是红外活性的； $A_2$  是非极性模，故为非红外极性的。这些模，在适当的样品几何配置下，可在喇曼散射谱中出现并能被识别。这些几何配置及所能识别的模和张量元素见表 1。三种

表 1 用以识别喇曼张量元素和模的几何配置表

几何配置	模式	张量元素
$y(xx)z$	$I(A_1)$	a
$z(yy)x$	$I(A_1)$	b
$y(zz)x$	$I(A_1)$	c
$y(xy)z$	$I(A_2)$	d
$z(xz)y$	$I(B_1)$	e
$z(yz)x$	$I(B_2)$	f

不同的几何配置用于记录  $A_1$  模，每一个模都对应于相应的喇曼张量的对角线元素； $A_2$ 、 $B$  模仅包含有一个元素不为零。图 2 和图 3 分别为  $A_1$  模高频和低频区的不同配置的喇曼谱图；图 4 和图 5 分别为  $B$  模高频和低频区的不同配置的喇曼谱图。根据谱图识别

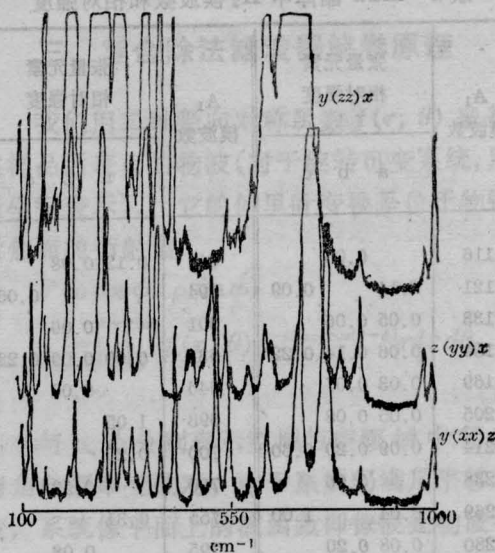


图 2 KTP 晶体在高频区的  $A_1$  模的喇曼谱

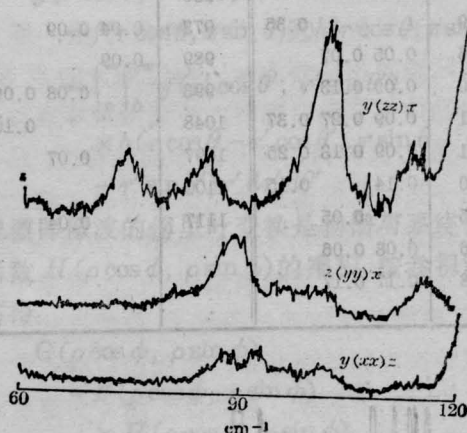


图 3 KTP 晶体在低频区  $A_1$  模的喇曼谱

出的各类模、波数及各模的相对强度分别列于表 2 和表 3。我们选择了  $c$  元素的  $269\text{ cm}^{-1}$  峰的  $c=1$ ，因为该峰和其它峰分隔较远，峰型好，其它峰的相对强度均以此为单位计算。所有数据均以入射光为  $100\text{ mW}$  进行校正，一般误差为 5%，多个峰重叠的区域误差可达 30%，有一些弱峰的误差则可能更高。

特别值得指出的是：KTP 晶体的喇曼散射强度很大，当  $\text{Ar}^+$  激光器出射功率为  $100\text{ mW}$ ，达到样品的强度为  $25\text{ mW}$ ，入射狭缝  $100\text{ }\mu\text{m}$  时， $x(zz)y$  配置下样品的最高强度超过  $1 \times 10^5\text{ pps}$ 。

表2 KTP晶体中A<sub>2</sub>模波数和相对强度

A <sub>1</sub> 模波数	张量元素 相对强度			A <sub>1</sub> 模波数	张量元素 相对强度		
	a	b	c		a	b	c
116	0.05			548	0.12	0.08	
121	0.14	0.09		594	0.06		
133	0.05	0.06		601	0.06		
154	0.06	0.14	0.22	631	0.09	0.09	0.23
169	0.03	0.07		646	0.06		
205	0.05	0.08		693	1.05		
214	0.09	0.20	0.60	700	0.25		
238	0.06			730	0.53		
269	0.04	1.00		755	0.31		
280	0.08	0.20		795	0.08		
290	0.10			835	0.06	0.12	
299	0.07			936			
309	0.36			973	0.04	0.09	
316	0.05	0.07		989	0.09		
340	0.09	0.13		993	0.08	0.09	
371	0.09	0.27	0.37	1048	0.10		
401	0.09	0.13	0.25	1097	0.07		
430	0.14	0.15		1100			
465	0.05			1117	0.04		
476	0.08	0.06					
518	0.17	0.17					

表3 KTP晶体中A<sub>2</sub>和B模波数和相对强度

A <sub>2</sub> 模波数	张量 元素 d 相对强度	B <sub>1</sub> 模波数	张量 元素 e 相对强度	B <sub>2</sub> 模波数	张量 元素 f 相对强度
125	0.07	133	0.04	103	0.10
138	0.12	142	0.10	114	0.10
167	0.08	176	0.14	172	0.22
252	0.07	191	0.08	201	0.24
286	0.14	212	0.07	221	0.34
342	0.23	239	0.03	268	0.35
507	0.05	254	0.05	290	0.08
695	0.06	268	0.14	323	0.47
754	0.03	290	0.11	372	0.15
798	0.14	322	0.18	420	0.13
819	0.09	372	0.13	464	0.10
997	0.14	401	0.04	556	0.10
		422	0.08	598	0.10
		513	0.10	639	0.29
		561	0.06	701	0.57
		598	0.06	832	0.10
		637	0.07	968	0.06
		655	0.05	1038	0.05
		696	0.19	1122	0.05
		794	0.32		
		982	0.14		
		1008	0.07		
		1039	0.05		
		1107	0.06		
		1130	0.05		

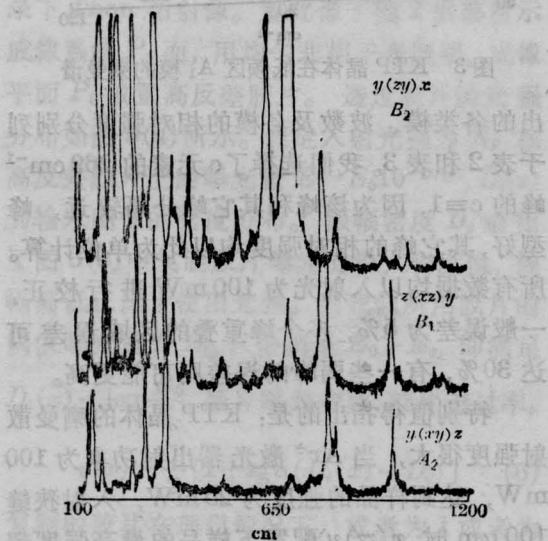


图4 KTP晶体高频区A<sub>2</sub>和B模的喇曼谱

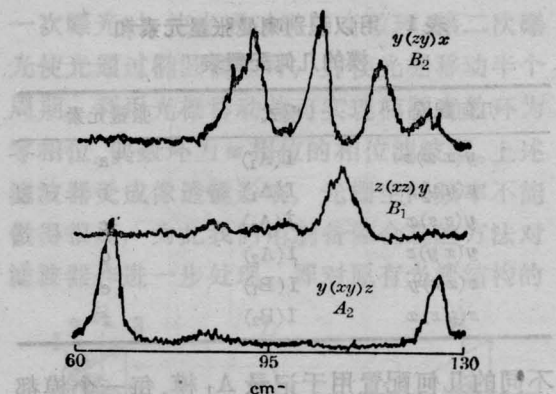


图5 KTP晶体低频区A<sub>2</sub>和B模的喇曼谱

### 三、讨论

KTiOPO<sub>4</sub>是一种含氧磷酸盐晶体,其基

本骨架是由许多  $\text{PO}_4$  四面体和  $\text{TiO}_6$  八面体在三维空间交替连接所组成的, 在三维结构中, 存在着  $\cdots(\text{TiO}_6)-(\text{PO}_4)-(\text{TiO}_6)-(\text{PO}_4)\cdots$  链阵, K 原子处于链阵之中。

由氧八面体组成的离子晶体喇曼谱的相似性, 一些作者已有讨论<sup>[13, 14]</sup>。他们认为在  $\text{KSr}_2\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  等晶体中, 由于  $\text{NbO}_6$  八面体中  $\cdots\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}\cdots$  链的存在造成了这种相似性。在具喇曼活性模中, 除一些较弱的峰外, 一般可在  $250\text{ cm}^{-1}$  和  $650\text{ cm}^{-1}$  附近观察到由氧八面体贡献的二个强峰。在  $\text{LiTaO}_3$  和  $\text{LiZnTa}_3\text{O}_9$  等晶体中也有这种相似性发现<sup>[15]</sup>。在 KTP 晶体中, 除有  $\text{TiO}_6$  中存在的  $\cdots\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}\cdots$  链外, 还存在  $\cdots(\text{TiO}_6)-(\text{PO}_4)-(\text{TiO}_6)-(\text{PO}_4)\cdots$  链阵。这造成了 KTP 的喇曼谱既具有和其它由氧八面体贡献形成喇曼谱的相似性, 又可找到由  $\text{PO}_4$  引起的模的振动。由  $x(zz)y$  配置获喇曼谱图可见, 其最强峰位于  $269\text{ cm}^{-1}$  和  $693\text{ cm}^{-1}$ , 我们认为这是  $\text{TiO}_6$  八面体的贡献<sup>[13, 14]</sup>, 由于  $\text{PO}_4$  基团存在, 其谱峰在高频方向有一移动。同时, 一般出现于  $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  处由  $\cdots\text{O}=\text{P}-\text{O}\cdots$  伸缩振动引起的  $\text{PO}_4$  强峰<sup>[16]</sup>也由于  $\text{TiO}_6$  存在而处于低频的下限。我们在  $x(yy)z$  配置和  $x(zx)y$  配置的喇曼谱图中分别观察到  $993\text{ cm}^{-1}$  处和  $1008\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰。类似峰在  $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  晶体中也出现。我们用这二种晶体样品作了验证, 它们分别位于  $1098\text{ cm}^{-1}$  和  $916\text{ cm}^{-1}$  处。低频区出现的是由不在位阳离子和阴离子转动、平动引起的外模。这里主要是  $\text{K}^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的平动和  $\text{PO}_4^{3-}$  的转动。

由图可见, 喇曼谱线均呈洛仑兹型, 其相对积分强度  $I$  直接与散射效率  $S$  成正比。而  $S$  又正比于矢量元平方, 故矢量元大小可由

$I$  决定。由表 2 可知  $c>b>a$ 。

一般而言,  $\text{TiO}_6$  八面体中  $\text{Ti}-\text{O}$  键长为  $0.205\text{ nm}$ , 但在 KTP 晶体中, 键长变化甚大<sup>[2]</sup>。每个  $\text{TiO}_6$  八面体中各键均不等, 各有一特别短的和一特别长的键, 最大差别可达  $0.0443\text{ nm}$ 。由于  $\text{TiO}_6$  八面体这种畸变, 造成对称性降低, 使原来在对称位置上相互抵消的某些晶格振动得以加强。这是 KTP 晶体不但具有很强的非线性效应也有很强喇曼散射的内在原因。该晶体不但可作为优良的非线性光学晶体应用, 而且会在激发喇曼转换装置方面得到应用。

### 参 考 文 献

- 1 Masse R, Grenier J C. *Bull. Soc. Et. Miner. Cristallogr.*, 1971; **94**: 437
- 2 Tordjman I *et al.* *Z. Kristallogr.*, 1974; **139**: 103
- 3 Zusteg F O *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1976; **47**: 4980
- 4 Liu Y S *et al.*; Technical Information Series GE Comp., No. 82CRD016(1982)
- 5 Yao J Q, Fahlen T S. *J. Appl. Phys.*, 1984; **55**(1); 65
- 6 Belt R F *et al.* *Laser Focus*, 1985; **10**: 110
- 7 Loiacono G M. *Ameri. Assoc. for Cryst. Grow. Newsletter*, 1983; **13**(2): 9
- 8 Loiacono G M, Jacco J C. Abstract of ICCG-7 (1983), CB/3
- 9 山东大学晶体材料研究所鉴定文件(1985)
- 10 Massey G A *et al.* *Appl. Opt.*, 1980; **19**(24): 4136
- 11 刘耀岗 *et al.* 中国激光, 1986; **13**(7): 438
- 12 Claus R *et al.* Light Scattering by Photopolarization, Sprigen Tracts in Mod Phys., 1975: 75
- 13 Burus Gerald *et al.* *Solid State Commun.* 1969; **7**(13): 933
- 14 Boudon A, Sapriel J. *Phys. Rev.*, 1980; **B21**(1): 61
- 15 蓝国祥 *et al.* 光学学报, 1986; **6**(5): 391
- 16 钟海庆编著. 红外光谱法入门, 化学工业出版社, 1984: 131