

五磷酸镨晶体喇曼光谱的研究*

王继杨 李丽霞 刘耀岗

(山东大学晶体材料实验室)

Study on Raman spectra of praseodymium pentaphosphate crystals

Wang Jiyang, Li Lixia, Liu Yaogang

(Lab. of Crystal Materials, Shandong University, Jinan)

提要: 本文首次报道了五磷酸镨晶体的喇曼光谱, 研究了喇曼谱随温度变化情况, 以软模变化研究了该晶体的铁弹相变。并观察了不同组分五磷酸镧镨晶体在不同温度下的喇曼谱。

关键词: 五磷酸镨晶体, 喇曼谱, 铁弹相变

一、引言

和五磷酸钕晶体一样, 五磷酸镨($\text{PrP}_5\text{O}_{14}$, 简称 PrPP)也是一种自激活激光晶体, 能在 637 和 717 nm 二个波段同时实现激光输出; 从吸收光谱来看, 其主要吸收带位于蓝绿区, 有可能用闪光灯泵浦实现激光运转。因此这也是一种可能得到应用的激光工作物质。

关于五磷酸镨晶体的生长、缺陷及关于五磷酸钕和五磷酸镧的软模相变的研究已有报道^[1~4]。但是迄今尚无对 PrPP 晶体喇曼谱的较详细的报道。本文首次报道了 PrPP 和不同组分五磷酸镧镨晶体的喇曼谱, 研究了它和温度的关系, 并用软模研究了 PrPP 晶体的铁弹相变, 确定了相变温度。

二、实验

本实验所用的五磷酸镨和五磷酸镧镨晶体都是用高温溶液法直接制备的^[1]。

$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在室温下均属于单斜晶系, 空间群 C_{2h}^2 或 $P2_1/C$, 具有对称中心, 晶胞参数分别为 $a=0.876\text{ nm}$, $b=0.902\text{ nm}$, $c=1.303\text{ nm}$ 和 $\beta=90.5^\circ$ ($\text{PrP}_5\text{O}_{14}$); $a=0.878\text{ nm}$, $b=0.905\text{ nm}$, $c=1.306\text{ nm}$ 和 $\beta=90.4^\circ$ ($\text{LaP}_5\text{O}_{14}$)。由于 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的单斜角很小, 外形十分接近正交晶系。二种晶体均具有 (010) 完全解理面和 (100)、(001) 不完全解理面, 这给加工带来困难。我们采用 (010) 解理面, 使 Y

收稿日期: 1988 年 1 月 25 日。

* 国家重点实验室开放研究基金资助课题。

//*b*, 取垂直于*b*的(100)自然面稍加研磨, 抛光, 使 $X // a$, 然后小心研磨(001)面, 使其分别垂直于 X 和 Y 。样品有 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 、 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ 和组分从 0.1、0.2 至 0.8 的 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体 10 种, 大小一般在 $6 \times 6 \times 5 \text{ mm}$ 左右。由于室温下 PrPP 和 LaPP 均为铁弹体, 有铁弹畴存在。但铁弹畴壁方向分别与通光和散射光方向平行或垂直, 实验中, 未发现铁弹畴壁的明显影响。

实验在 Spex 1403 喇曼光谱仪上进行, 激发光源为 Ar^+ 激光器, 514.5 nm 辐射, 出射功率为 100 mW。高温和相变研究在高温装置中进行, 控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

三、结果和讨论

PrPP 和 LaPP 晶体室温下属于 $O_{2h}^3-P2_1/C$, 每个单胞具有四个分子, 故 240 个振动自由度可划分为喇曼活性模 A_g 、 B_g 和非喇曼活性模 A_u 、 B_u , $\Gamma \equiv 60A_g + 60B_g + 60A_u + 60B_u$ 。其中除了 $1A_u + 2B_u$ 为声学模外, A_u 和 B_u 均为红外活性模。从 A_g 声子获光散射具有 xx 或 zz 偏振而 B_g 具有 xy 或 yz 偏振。如果维持相变时单斜晶胞方向不变, PrPP 和 LaPP 的高温正交相的空间群为 P_{ncm} , 每个单胞仍有四个分子, 240 个振动自由度根据群论对称性理论可划分为

$$\Gamma \equiv 31A_g + 31B_{1g} + 29B_{2g} + 29B_{3g} + 27A_u + 27B_{1u} + 33B_{2u} + 33B_{3u}$$

其中 A_g 、 B_{1g} 、 B_{2g} 和 B_{3g} 为喇曼活性模, 分别具有 xx 、 xy 、 zz 和 yz 偏振。除了 $1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$ 为声学模外, 所有 B_{1u} 、 B_{2u} 和 B_{3u} 模都是红外活性的, A_u 模既非喇曼活性, 又非红外活性模。

据此, 按不同配置方向获得了 PrPP、LaPP 和 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{PP}$ ($x=0.1, 0.2, \dots, 0.8$) 共 10 种晶体的喇曼谱图, 并在不同温度下观察了喇曼谱的变化, 并用软模研究了 PrPP 晶体的铁弹相变, 可总结出以下结果:

1. 结构和喇曼光谱

从实验结果看, PrPP、LaPP 和 PLPP 晶体具有十分相似的喇曼谱图。图 1(a)、(b) 分别为 PrPP 晶体的 A_g 和 B_g 模图形, LaPP 晶体的 A_g 和 B_g 模图形也与此类似。

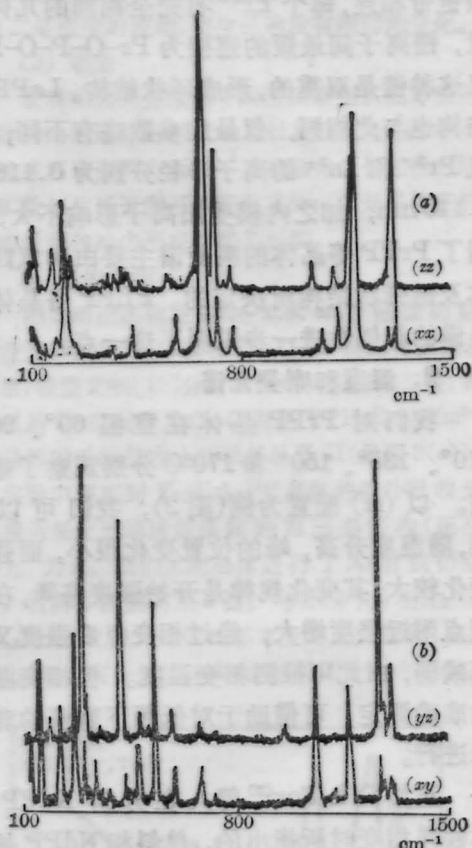


图 1. PrPP 晶体的喇曼谱图
(a) A_g 振动模; (b) B_g 振动模

从图谱上看, PrPP 和 LaPP 主要峰的频率和强度基本相同, 一些小的差异是一些次要峰由于各配置下振动条件略有不同所致。从不同组成配比的 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体图谱来看, 基本峰形、强度及频率随组分变化亦不明显。

不同晶体(PrPP、LaPP 和 PLPP)之所以具有相近的喇曼谱, 是与稀土五磷酸盐的结构有关的。不同稀土离子的五磷酸盐可分为单斜 I、单斜 II 和正交三种类型^[5], 不同稀土离子的盐在荧光、吸收和发射光谱性质上

相差很大。但是,离子半径相近又处于同类结构的盐则在由结构决定的性质方面显示了相似性。PrPP、LaPP晶体的结构和NdPP晶体结构相同,由磷氧四面体 PO_4 为单元的 P_5O_{14} 基团形成无限长链带,每一 Pr^{3+} 由四条链带相连,每个 Pr^{3+} 有完全相同的几何位置,镨离子间最短的连接为 $Pr-O-P-O-Pr$,且这种链是双重的,形成环状结构。LaPP的结构也与此相同,仅晶胞参数略有不同,而且 Pr^{3+} 和 La^{3+} 的离子半径分别为0.116和0.115nm,加之内模受阴离子影响不大,表明了PrPP等晶体的喇曼谱主要由磷氧四面体及链带状结构所决定的。PLPP各晶体喇曼谱的相似性进一步说明了这一点。

2. 温度和喇曼光谱

我们对PrPP晶体在室温 60° 、 90° 、 110° 、 135° 、 150° 和 $170^\circ C$ 分别观察了喇曼谱。以 (zz) 配置为例(图2),我们可以看到,随温度升高,峰的位置变化很小,而强度变化较大,其变化规律是开始强度略降,在相变点附近强度增大,经过相变点后强度又显著减弱,由此可推测相变温度。但相变温度的准确测定,可借助于对低频下软模的观察来进行。

正如D.L.Fox^[3]等人在分析NdPP晶体铁弹相变时所指出的,单斜相NdPP是中心对称铁弹体,它从 C_{2h} 到 D_{2h} 点群的相变

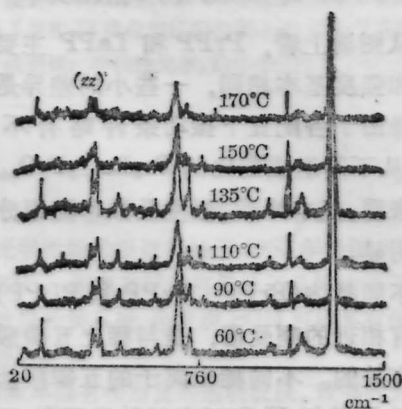


图2 不同温度下PrPP晶体的喇曼谱

不能引起极性声子或介电异常。我们进行的DTA实验也说明了在相变中没有热效应产生,证明了这是一种位移式的二级相变。以喇曼光谱研究这一类对称性发生变化的相变是有一定实际意义的。

3. 铁弹相变和喇曼光谱

在发生铁弹相变时,晶体声子软模有变化。我们在 (yz) 和 (xz) 配置方向上分别观察到PrPP晶体的声子软模,其频率、强度、峰形等均随温度有明显变化(图3),根据软模频率随温度变化的图形(图4),可准确推断相变温度,得到PrPP的相变温度为 $137 \pm 1^\circ C$,和强度变化一致。

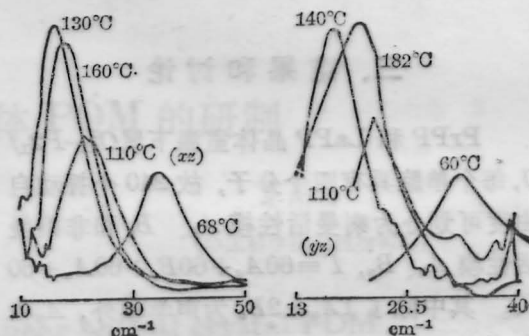


图3 PrPP晶体软模声子振动谱图

左: A_g 振动模; 右: B_g 振动模

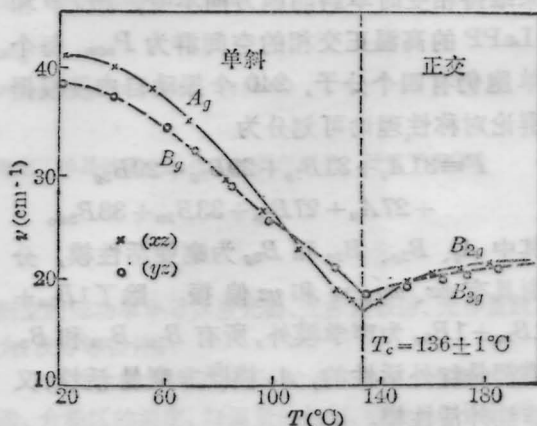


图4 PrPP晶体软模温度频率关系图

根据群论对称性分析,PrPP和LaPP二相振动模的关系如表1所示,故我们在低频区发现的二个软模在相变前后的对称性不同。在 (zx) 配置下, 41 cm^{-1} 的软模对应于

表1 PrPP 和 LaPP 晶体所属二相模式关系表

<i>mmm</i>	<i>2/m</i>	Activity
$A_g(xy), (yy), (zz)$	}	A_g Raman active modes
$B_{2g}(xz)$		
$B_{1g}(xy)$	}	B_g
$B_{3g}(yy)$		
A_u	}	A_u Raman inactive modes
B_{2u}		
B_{1u}	}	B_u
B_{3u}		

$A_g \rightarrow B_{2g}$ 对称性的变化, 在 (yz) 配置下得到由 $B_g \rightarrow B_{3g}$ 的软声子模的变化。这一结果与 G. Errandonea 和 J. Sapriel^[4] 在 LaPP 中观察到的相似, 而与 D. L. Fox 和 J. F. Scott^[5] 的结果不同, 其原因同样是由于前者在 $3 \times 3 \times 5$ mm 晶体中观察而后者在仅 0.1 mm 晶体片上进行之故。

从图 4 可见 A_g 模在 25cm^{-1} 处穿过 B_g 模, 这种相交也是它们对称性不同的另一证据。此外, 由于实验误差 (主要是峰形的差异), 图 4 中 A_g 模有二点偏低, 但并不影响其总趋向。

和 NdPP 晶体一样, PrPP 和 LaPP 晶体在从正交到单斜的相变中, 结晶学 a 和 b 轴无变化, 仅在 c 向产生一个畸变角 δ 。这种很小的位移, 却造成对称性的降低, 在晶体中形成了典型的铁弹畴。从实验结果也能看到, 在铁弹相观察到喇曼活性模在顺弹相仍保持喇曼活性, 且这种相变又是连续的。由于正交和单斜相畸变角 $\Delta\beta$ 在 0.5° 左右, $\delta = \beta/2$

约为 0.25° , 在目前精度喇曼谱中, 除少数特别敏感的软模外, 较难观察到由这种变化引起的频率差异。在不同温度下, PrPP 和 LaPP 振动峰强度差异不大, 在相变点附近由于发生位移, 各原子在各自由度方向上运动较激烈, 加之一些原子处于运动中, 不在正常格点, 表现在图谱上除低频声子模软化外, 一些振动峰强度增加。相变后各原子位于新相正常格点, 能量较低位置, 软声子和强度均趋于正常。

最后, 值得指出的是 PrPP 和 LaPP 分子中均含 PO_4^{3-} 基团, 磷氧四面体属 T_d 点群, 有四个喇曼活性振动模 $A(\nu_1)$ 、 $E(\nu_2)$ 和 $F(\nu_3, \nu_4)$ 。四内模出现在 $300 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之间, $A_1(\nu_1 = 980\text{cm}^{-1})$, $E(\nu_2 = 363\text{cm}^{-1})$, $F_1(\nu_3 = 515\text{cm}^{-1})$ 和 $F_2(\nu_4 = 1082\text{cm}^{-1})$ 。由于在晶格中 PO_4^{3-} 各模的分裂使其模式大为增加, 而且因为 PrPP 和 LaPP 呈链带结构, PO_4^{3-} 的表现与其它无机晶体如 KH_2PO_4 、 AlPO_4 和 KTiOPO_4 晶体中的 PO_4^{3-} 不同也是显而易见可理解的。

参 考 文 献

- 1 王继扬 *et al.*, 人工晶体, **16**(2), 106(1987)
- 2 D. L. Fox and J. F. Scott, *Sol. State Commun.*, **18**, 111(1976)
- 3 W. K. Unger, *Sol. State Commun.*, **29**, 601(1979)
- 4 G. Errandonea and J. Sapriel, *Sol. State Commun.*, **32**, 391(1979)
- 5 K. R. Albrand *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, 129(1974)