

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0090-04

不同波长下 Nd : NaGd(WO₄)₂ 和 Nd : NaLa(WO₄)₂ 激光晶体拉曼光谱的比较

杨俊杰¹ 杨文琴² 吴 季¹ 冯尚源² 陈恩果¹ 马廷宝²

(¹ 福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建 福州 350007; ² 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要 双钨酸盐晶体 Nd : NaGd(WO₄)₂ (简称 Nd : NGW) 和 Nd : NaLa(WO₄)₂ (简称 Nd : NLW) 是一类新出现的比较有前途的激光晶体, 它们属于四方晶系白钨矿结构。根据对称性分类, 用高群理论分析了两种晶体的拉曼光谱。此类钨酸盐晶体一个原胞中理论上 有 36 个振动模。使用半导体激光的 785 nm 波长和 Ar⁺ 激光的 514.5 nm 激发, 测得激光光入射方向分别垂直和平行于光轴方向的偏振拉曼光谱(100~2000 cm⁻¹), 并对测得的拉曼峰进行了指认。由于 Nd³⁺ 离子进入晶体取代离子的半径不同, 晶格对 Nd³⁺ 跃迁影响大小不同, Nd : NGW 和 Nd : NLW 的拉曼光谱也表现出了差异性。通过不同激发波长的拉曼谱的比较, 在中间波段发现并确认了几个共振拉曼峰。

关键词 材料; 激光晶体; 共振拉曼; 拉曼光谱; 双钨酸盐

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL200835s2.0090

Comparison of Different Wavelength Excited Raman Spectra of Nd : NaGd(WO₄)₂ and Nd : NaLa(WO₄)₂ Laser Crystals

Yang Junjie¹ Yang Wenqin² Wu Ji¹ Feng Shangyuan² Chen Enguo¹ Ma Tingbao¹

(¹ School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China)
(² School of Chemist and Material, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China)

Abstract Double tungstate crystals Nd : NaGd(WO₄)₂ (Nd : NGW) and Nd : NaLa(WO₄)₂ (Nd : NLW) belong to the tetragonal space group I_{41/a}, is one kind of very promising laser crystal. In this paper Raman spectra of two crystals were analyzed in terms of group space theory. Thirty-six vibration modes were acquired. Therefore, it has thirty-six free degrees. The number of vibration modes is complied with that of the free degree. The polarized Raman spectra were discerned by using two excitation wavelengths (514.5 nm and 785 nm). Although the structure of them are similar, there was a bit discrepancy between Nd : NaGd(WO₄)₂ and Nd : NaLa(WO₄)₂ of the Raman spectra corresponding to the radius of Nd³⁺, Gd³⁺ and La³⁺. Through the comparison of different wavelength excited Raman spectra, we also got several resonance Raman peaks.

Key words materials; laser crystal; resonance Raman; Raman spectra; double tungstate

1 引 言

稀土掺杂的钨酸钠盐晶体近年来受到了人们的广泛关注^[1~5]。Nd : NaGd(WO₄)₂ (简称 Nd : NGW) 和 Nd : NaLa(WO₄)₂ (简称 Nd : NLW) 晶体就属于该类晶体, 它们由于具有吸收峰宽、阈值低、效率较高, 可高浓度掺杂等优点^[4], 适合于制成用于

中低功率的全固态微小型激光器。对于 Nd : NGW 和 Nd : NLW 结构的研究, 目前仅限于单晶的生长以及简单的光谱参数的研究。不规则晶体的振动由于受原子分布以及原子间相互作用种类的影响, 其光谱往往较难解释, 本文通过对这两种晶体在不同波长激发下不同方向入射拉曼光谱的比较和分析, 为该

基金项目: 福建省重大专题项目(2007HZ0001-1)和福建省科技计划重点项目(2007H0019)资助课题。

作者简介: 杨俊杰(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光晶体方面的研究。E-mail: jiyang022076@163.com

导师简介: 杨文琴(1948—), 女, 教授, 主要从事激光晶体方面的研究。E-mail: yangwq@fjnu.edu.cn

类晶体能否成为激光材料进一步提供了依据。

2 Nd : NGW 和 Nd : NLW 晶体的群论分析

Nd : NGW 和 Nd : NLW 晶体都是单轴晶体，空间群为 I4_{1/a}，点群为 C₆^{4h}，白钨矿结构。自由的 [WO₄]²⁻ 离子具有 T_d 对称性，有 15 个基本振动模式，可对其进行如下的对称性分类

$$\Gamma = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_1 + 3F_2(\nu_3, \nu_4), \quad (1)$$

其中 E 模为双重简并模，F 模为三重简并模，F₁ 为纯转动模，1F₂ 为平移模。[WO₄]²⁻ 离子基团的各个振动模的振动频率分别为： $\nu_1 = 931, \nu_2 = 380, \nu_3 = 833, \nu_4 = 324 \text{ cm}^{-1}$ 。其中， ν_1 为 W—O 对称伸缩振动， ν_2 为 O—W—O 对称弯曲振动， ν_3 为 W—O 反对称伸缩振动， ν_4 为 O—W—O 反对称弯曲振动。

在 NGW 和 NLW 晶体中 [WO₄]²⁻ 离子四面体离子基团从自由状态具有的 T_d 对称性到进入晶体时降低为 S₄ 对称性 (如图 1 所示)。双重简并的 E 模发生了分裂，三重简并的 F 模部分分裂。Gd 和 La 离子在晶体中的对称性也是 S₄，其沿 z 轴的振动等价于 B 对称类，沿 x、y 轴的振动等价于 E 类模的对称性。考虑到每个原胞中含有两个 WO₄²⁻ 离子，NGW 晶体和 NLW 晶体在布里渊区中心 q = 0 处简正振动模式的对称性分类为

$$\Gamma = 3A_g + 3A_u + 5B_g + 5B_u + 5E_g + 5E_u, \quad (2)$$

共有 36 个简正模，与实有原子数 12 对应的运动自由度 36 相等。根据表示的特征标约化公式

$$n^i = \frac{1}{g} \sum \chi^i(R)\chi(R), \quad (3)$$

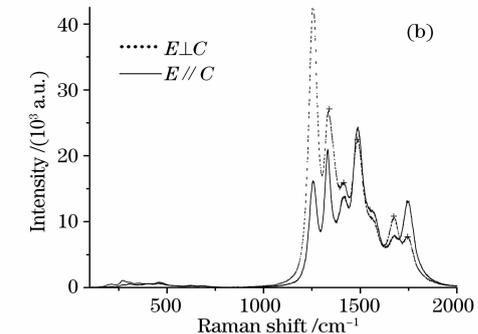
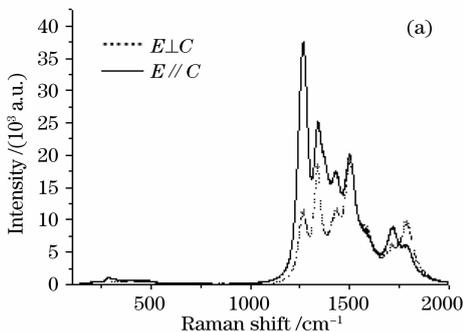


图 2 (a) 785 nm 波长激发下 NGW 拉曼谱；(b) 785 nm 波长激发下 NLW 拉曼谱

Fig. 2 (a) Raman spectrum of NGW excited at 785 nm; (b) Raman spectrum of NLW excited at 785 nm

改用氩离子激光器的 514.5nm 激发，激发光强度衰减到百分之一，分别测量入射光方向垂直和

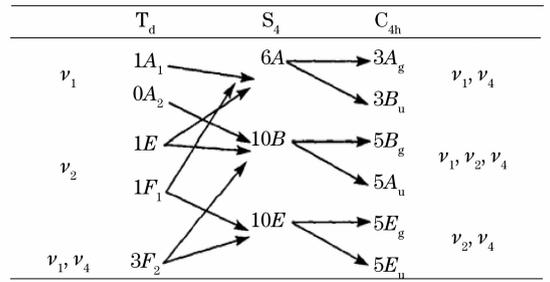


图 1 T_d, S₄ 和 C_{4h} 对称性的转化

Fig. 1 Correlation chart of T_d, S₄ and C_{4h}

其中 $\chi(R) = U_R(P)\chi_\rho(R)_T, \chi^i(R)$ 是第 i 个不可约表示的特征标。

1A_u 和 1E_u 为声学模，A_g、B_g 和 E_g 为拉曼活性光学模，其余均为非拉曼活性光学模。因此理论上讲，扣除简并情况，NGW 和 NLW 晶体最多能观察到 13 支拉曼活性光学模，即为

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g, \quad (4)$$

其中 $\nu_1(A_g), \nu_3(B_g)$ 和 $\nu_3(E_g)$ 为伸缩振动模式， $\nu_2(A_g), \nu_2(B_g), \nu_4(B_g)$ 和 $\nu_4(E_g)$ 为弯曲振动模式，10 个非中心对称的模 (5A_u + 5E_u) 为红外活性的，余下的 3 个 B_u 模是既非 Raman 活性的又非红外活性的。E 为双重简并模。

3 晶体的拉曼光谱

3.1 Nd : NGW 和 Nd : NLW 晶体拉曼光谱的测量

采用 inVia 拉曼光谱仪，室温下测量 Nd : NGW 和 Nd : NLW 晶体 100~2000 cm⁻¹ 范围内拉曼光谱。

采用半导体激光器的 785 nm 波长激发，激发光强度衰减到万分之一，分别测量入射光方向垂直和平行于 C 轴方向的拉曼谱 [如图 2(a) 和 (b) 所示]。

平行于 C 轴方向的拉曼谱 [如图 3(a) 和 (b) 所示]。

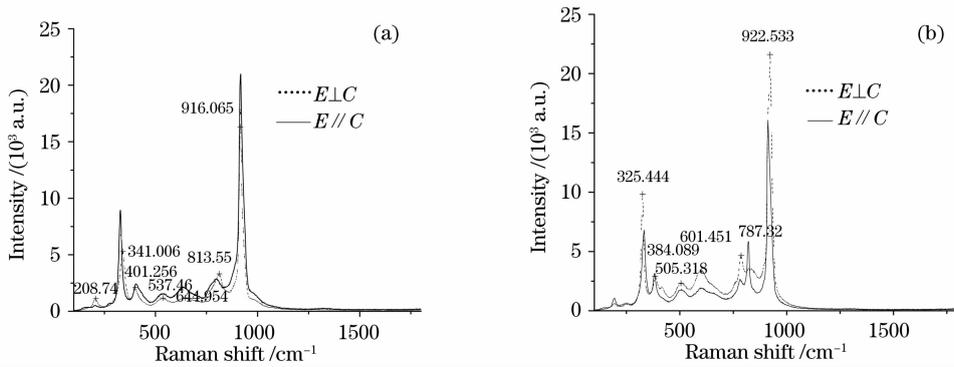


图 3 (a) 514.5 nm 波长激发下 NGW 拉曼谱; (b) 514.5 nm 波长激发下 NLW 拉曼谱

Fig. 3 (a) Raman spectrum of NGW excited at 514.5nm; (b) Raman spectrum of NLW excited at 514.5nm

3.2 讨论与分析

1) 由图 2 和图 3 对比可以看出, 不同波长激发下, 拉曼谱图有明显的区别, 785 nm 波长激发下大于 1000 cm^{-1} 波数处 NGW 和 NLW 晶体都出现了强度较大的拉曼峰。我们知道, 785 nm 处于 Nd^{3+} 在 800 nm 附近有两个强吸收峰。此时的晶体对激发光吸收作用很大, 吸光后跃迁至高电子能级并立即回到基态的振动能级, 产生共振拉曼散射。在共振的条件下, 泛频和合频的强度得到极大程度的增强, 此时基频的拉曼峰由于相对强度较小而被淹没。同时热运动使谱线展宽, 所以图 2(a), (b) 中谱线均扩展成谱带。

2) 对于基频段的拉曼谱, 根据图 2 进行比较。在图 3 (a), (b) 中均能发现 7 个拉曼峰, 只是谱线略有红移(见表 1), 其中 $950\sim 750\text{ cm}^{-1}$, $300\sim 450\text{ cm}^{-1}$, $190\sim 270\text{ cm}^{-1}$ 中的五条拉曼谱线均能与 WO_4^{2-} 基团有关振动峰相对应^[5], 参照朱忠丽等^[6]对 NGW 晶体拉曼谱的指认, 并且与自由离子的 WO_4^{2-} 基团振动比较, 可以知道, 在 $950\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的谱线为 WO_4^{2-} 基团的伸缩振动模 $[\nu(\text{WO}_4)]$; 在 $300\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现

的谱线为 WO_4^{2-} 基团的弯曲振动模 $[\delta(\text{WO}_4)]$; 在 $190\sim 270\text{ cm}^{-1}$ 的谱线可归属为 WO_4^{2-} 基团的平动振动模 $[L(\text{WO}_4)]$ 。对在 500 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 附近出现的两个拉曼峰, 暂不能确定其归属。为此, 分别测定了两块晶体样品在波长 $450\sim 550\text{ nm}$ 下的吸收谱, 实验采用 PE 公司生产的 Lambda 950 UV-VIS-NIR 分光光度计(见图 4)。

从图 4 可以发现, 514.5 nm 的激发光处于两种晶体的一个吸收峰, 此时的吸收强度并不高, 对拉曼谱的影响也是微弱的。这里, 参照 KY (WO_4) $^{2-}$ 晶体的振动光谱^[7], 推测 500 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 附近出现的两个拉曼峰可能是 W—O 之间伸缩振动的进一步分裂形成的。表 1 中, 对确认的 5 个拉曼峰进行了归属。

由于实验中采用的是显微拉曼光谱仪, 照射到样品上的光束直径仅为 $4\text{ }\mu\text{m}$, 晶体样品的表面平整度和定向的准确度对散射光的状态有重要影响。同时实验激发光强度不够, 加上简并的作用, 未发现所有 13 个 Raman 活性振动峰。

表 1 NGW 和 NLW 晶体拉曼谱的比较

Table 1 Comparison of Raman spectra of NGW and NLW

Raman shift/ cm^{-1}	Red shift of spectra/ cm^{-1}						Belong to WO_4^{2-} vibration modes
	NGW	NLW	$(\nu_{\text{NGW}} - \nu_{\text{NLW}})$		C		
	$E \perp C$	$E // C$	$E \perp C$	$E // C$	$E \perp C$	$E // C$	
208	205	195	195	13	10		
341	329	325	332	16	-3		$\nu_2(A_g), \nu_2(B_g)$
401	406	384	381	17	25		$\nu_1(B_g), \nu_1(E_g)$
814	797	787	822	27	-25		$\nu_3(B_g), \nu_3(E_g)$
916	918	923	913	-7	5		$\nu_1(A_g)$

1) 考虑偏振性, 由图 2, 3 可以发现, NGW 晶体 E 平行于 C 轴方向的拉曼谱普遍强于 E 垂直于 C 轴方向的拉曼谱, 而 NLW 晶体则恰恰相反。这可能与它们的受主离子有关, Gd^{3+} 与 La^{3+} 的有效半

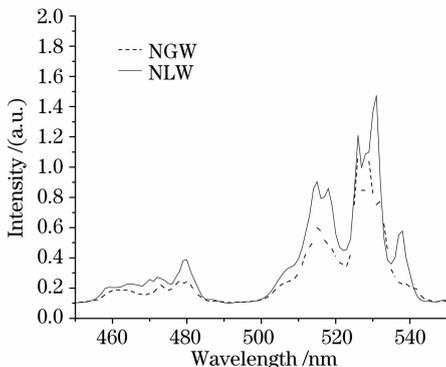


图 4 Nd:NGW 和 Nd:NLW 的吸收谱

Fig. 4 Absorption spectrum of Nd:NGW and Nd:NLW

径分别为 10.78 nm 和 11.72 nm，而掺杂离子 Nd³⁺ 则为 11.23 nm。有效半径的这种差别导致离子在同一位置的无规分布，这种分布的随机性造成晶体的无序。

图 3(a) 中 NGW 样品各拉曼峰在垂直和平行人射方向均能较好地对应，图 3(b) 中除了 800 cm⁻¹ 附近的 WO₄²⁻ 基团的伸缩振动模在平行入射方向较垂直入射方向存在 32 cm⁻¹ 的红移外，其余四个峰也能较好地对应。

由图 3(a), (b) 可见，以谱峰最强的位置来比较谱线偏振度，NGW 位于 916 cm⁻¹，NLW 位于 923 cm⁻¹，显然 NLW 样品的偏振度较高。

2) 在 Nd : NGW 和 Nd : NLW 晶体中，Nd³⁺，Gd³⁺ 和 La³⁺ 短程有序，但它们的局部分布是随机的，晶体中阳离子不同则影响基团的振动^[8]。由表 1 可知相应振动的拉曼峰，NGW 样品相比较于 NLW 样品，其波数普遍较高。其原因可以从拉曼谱的特性中看出。拉曼光谱中的峰位随替代增加普遍都向低频方向移动。从宏观总体上来讲这是与晶格常数变大一致的。因为各个原子之间距离变大，相互作用变小，应导致振动频率变小。但由于振动频率的变化还随其他因素变化，尤其是有关原子的质量，因此与之联系的拉曼谱线应该也可能由于较轻的原子替代较重的原子而向频率高的方向移动。Nd : NGW 晶体中较轻的 Nd³⁺ 离子替代较重的 Gd³⁺ 离子，而 NLW 晶体中则是用较重的 Nd³⁺ 离子替代较轻的 La³⁺ 离子。

3) 同样是由于 514.5 nm 靠近 Nd³⁺ 的一个吸收峰，引起了吸收和散射相互竞争，当吸收优于散射时，可使某些拉曼散射减弱，比较图 3(a) 和 (b)，可看到 200 cm⁻¹ 附近 WO₄²⁻ 基团的平动振动模被削弱，有些甚至几乎平滑。

4) 从图 3 可以看出不同配置下 NGW 和 NLW 样品 WO₄²⁻ 的特征对称伸缩振动频率分别位于 916 cm⁻¹ 和 923 cm⁻¹ (仅存在 7 cm⁻¹ 的红移) 是拉曼频移最大同时也是强度最大的谱线，与现在广泛应用的 YAG (声子能量最大可能为 857 cm⁻¹)^[9] 基质一样，同属于具有高声子能量，有大的无辐射弛豫速率的材料。

5) 用 ORIGIN 软件，计算图 3(a) 中 NGW 和图 3(b) 中 NLW 最大峰值处的半峰全宽和散射强度比，NGW 在 σ(E ⊥ C) 和 π(E // C) 方向的半峰全宽分别为 19.4 和 29.8 cm⁻¹，NLW 则分别为 24.3 和 21.0 cm⁻¹，它们的散射强度比在 σ 方向为 0.69，在 π 方向为 1.61。与其他钨酸盐晶体相比

(CaWO₄ 为 4.8 cm⁻¹，SrWO₄ 为 3 cm⁻¹，KGd(WO₄)₂ 为 5.4 cm⁻¹)^[10]，由于拉曼增益与线宽成反比，因此从理论上来说 NGW 和 NLW 晶体作为拉曼激光晶体增益系数较小。它们的散射强度比在不同方向所反应出的差异性，表明它们在产生拉曼谱过程中对光配置方向的要求也较高。

4 结 论

共振拉曼谱的获得对于研究特定掺杂离子对基质的影响是有利的，而在对基质的研究中则要尽力避免掺杂离子的干扰。本文中用到的采用不同激发波长的方法对于排除这种干扰是非常有效的。500 cm⁻¹ 和 600 cm⁻¹ 附近出现的两个拉曼峰可能是伸缩振动模的分裂造成的，对它们的归属有待进一步研究。NGW 和 NLW 晶体同时都具有高的声子能量，适合作为大的无辐射弛豫速率的材料。

参 考 文 献

- 1 M. D. Serrano, F. Esteban - Betegon, C. Zaldo. Growth and spectroscopic investigation of ytterbium - doped NaLa(WO₄)₂ single crystals[J]. *Crystal Growth*, 2005, **275**: 819~825
- 2 Zhenxiang Cheng, Qingming Lu, Shujun Zhang *et al.*. Growth and properties of NaEr(WO₄)₂ crystals[J]. *Crystal Growth*, 2001, **222**: 797~800
- 3 J. Hanuza, L. Macalik, E. T. G. Lutz *et al.*. Vibrational characteristics of the double oxygen bridge in the NaIn(WO₄)₂ and NaSc(WO₄)₂ tungstates with wolframite structure [J]. *Molecular Structure*, 1999, **511-512**: 85~106
- 4 Yanping Wei, Chaoyang Tu, Hongyan Wang *et al.*. Optical properties of Nd³⁺ : NaLa(WO₄)₂ single crystal[J]. *Optical Materials*, 2007, **29**: 1653~1657
- 5 Hanuza J, Maczka M, J H van der Maas. Vibrational properties of double tungstates of M^{II}M^{III}(WO₄)₂ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, **117**: 117~118
- 6 Zhu Zhongli, Qiao Zhengyan, Liu Jinghe *et al.*. Growth and properties of NaGd(WO₄)₂ crystals[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **11**(11): 36
- 7 Wang Yingwen, Wang Zidong, Wang Haobo. Structure and spectrum of the novel laser crystal Yb : KY(WO₄)₂ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **9**(9): 55
- 8 王英伟, 王自东, 程灏波. 新型激光晶体 Yb : KY(WO₄)₂ 的结构与光谱[J]. *物理学报*, 2006, **9**(9): 55
- 9 Liu Jinghe, Ge Jianjun, Zhu Zhongli *et al.*. Nd : NaY(WO₄)₂ crystal growth by Czochralski method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2003, **32**(6): 12
- 10 刘景和, 葛建军, 朱忠丽 等. Nd : NaY(WO₄)₂ 激光晶体生长[J]. *人工晶体学报*, 2003, **32**(6): 12
- 9 Yang Wenqing, Guo Lihua, Feng Shangyuan *et al.*. Research on Raman spectra and energy transfer in Tm³⁺, Ho³⁺ single and co-doped YVO₄ crystals[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(3): 581~584
- 杨文琴, 郭丽花, 冯尚源 等. 单、双掺钬钪钇 Raman 光谱与能量转移研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(3): 581~584
- 10 Basiev T T, Sobol A A, Zverev P G *et al.*. Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering [J]. *Optical Materials*, 1999, **11**: 307~314