

KTiOPO₄ 单晶的偏振喇曼散射谱

杨华光 顾本源 王彦云 黄承恩 沈德忠
(中国科学院物理研究所) (人工晶体所)

提 要

我们测量了 KTiOPO₄ 单晶在 300 K 和 210 K 下的偏振喇曼散射谱(10~4000 cm⁻¹ 范围)和该晶体粉末样品的红外吸收谱(200~4000 cm⁻¹ 范围)。利用群分析对谱线作分类指定,对所得结果作了分析讨论。

一、引 言

F. C. Zumsteg 等^[1]指出 KTiOPO₄ 晶体是一种性能优良的光学倍频材料。G. A. Massey 等^[2]指出该晶体可能用作喇曼频移器和电光调制器材料。B. A. Калесинская 等^[3]发现该晶体在 280 K 附近介电参量有反常变化。I. Tordjman 等^[4]测定了该晶体的结构。M. K. Родионов 等研究了该晶体的红外吸收谱。对这种具有重要实用价值的晶体的结构和性能作深入、广泛的研究,无疑是很有意义的。我们研究了 KTiOPO₄ 单晶在 300 K 和 210 K 温度下的喇曼散射谱(10~4000 cm⁻¹),得到较完整的喇曼散射谱(其中一部分见图 1)。并记录了 200~4000 cm⁻¹ 范围内的晶体粉末样品的红外吸收谱,(其中一部分见图 2)。对结果作了分析讨论。

二、晶体结构与简正模分析

KTiOPO₄ 晶体具有空间群为 $C_{2v}^2-P_{na2}$ 的对称性,每个初基晶胞包含有 8 个化学式单元,全部原子排列在一般位置上^[4]。晶体最高的对称元素是 2 次对称轴,全部振动模是非简并的,总共有 189 支光学振动模,按点群 C_{2v} 的不可约表示分类为 $\Gamma=47A_1+48A_2+47B_1+47B_2$,属于 A_1 、 B_1 、 B_2 表示的振动模为喇曼和红外活性的,而属于 A_2 表示的振动模仅为喇曼活性的。相应于每一表示的喇曼张量为 $A_1(\alpha_{aa}, \alpha_{bb}, \alpha_{cc}); A_2(\alpha_{ab}); B_1(\alpha_{ac}); B_2(\alpha_{bc})$ 。该晶体为压电晶体,极性的振动模频率依赖于波矢的大小和取向,在长波近似下,只与波矢的取向有关。对于属于正交晶系的双光轴的晶体,只有当光学波的波矢平行于主平面时才能得到纯横模,当波矢平行于主轴时才能得到纯纵模^[5]。对于具有 C_{2v} 对称性的晶体,可采用 90° 或背向散射的几何配置得到 $A_1(TO)$, $A_1(LO)$, $B_1(TO)$, $B_2(TO)$ 和 A_2 表示的振动模,而 $B_1(LO)$ 和 $B_2(LO)$ 只能从角度色散曲线拟合求得。

KTiOPO₄ 晶体是由 PO₄ 集团组成的正四面体和 TiO₆ 集团组成的畸变的八面体的顶

点联接成三维的链状结构, K 则分布于这些多面体的间隙中^[4]。因此, 可以近似地把简正振动模分类为内振动和外振动模, 即 PO_4 集团和 TiO_6 集团的内振模和这些集团的转动和平动以及 K 的平动组成的外振动模。由于 PO_4 集团和 TiO_6 集团都位于 C_1 对称的格位上。因而, 它们的振动模应均匀地分布于 A_1, B_1, B_2, A_2 等四个表示中。

三、实 验

KTiOPO_4 单晶体是北京人工晶体研究所用熔盐方法生长的。晶体切割加工成平行六面体块状样品, 三对表面分别平行于晶体的光折射率椭球的主平面, 经 X 射线衍射定向, 方向偏差小于 1° , 通光面经光学抛光, 作散射实验。做红外吸收谱的样品是把晶体研磨成粉末状, 经烘烤后与少量经烘烤过的 KBr 粉一起压成片状。

用光谱物理公司出产的氩离子激光器的 4880 \AA 或 5145 \AA 的谱线作为激发源, 功率 $400 \sim 600 \text{ mW}$, 经等离子线隔离器后会聚于晶体上。样品置于低温恒温器的冷指上。用铜-康铜热电偶测温。喇曼散射谱由 Ramanlog-Spex 1403 型双光栅喇曼光谱仪和数据采集系统 (Datamater 103 型) 进行谱分析和采集。

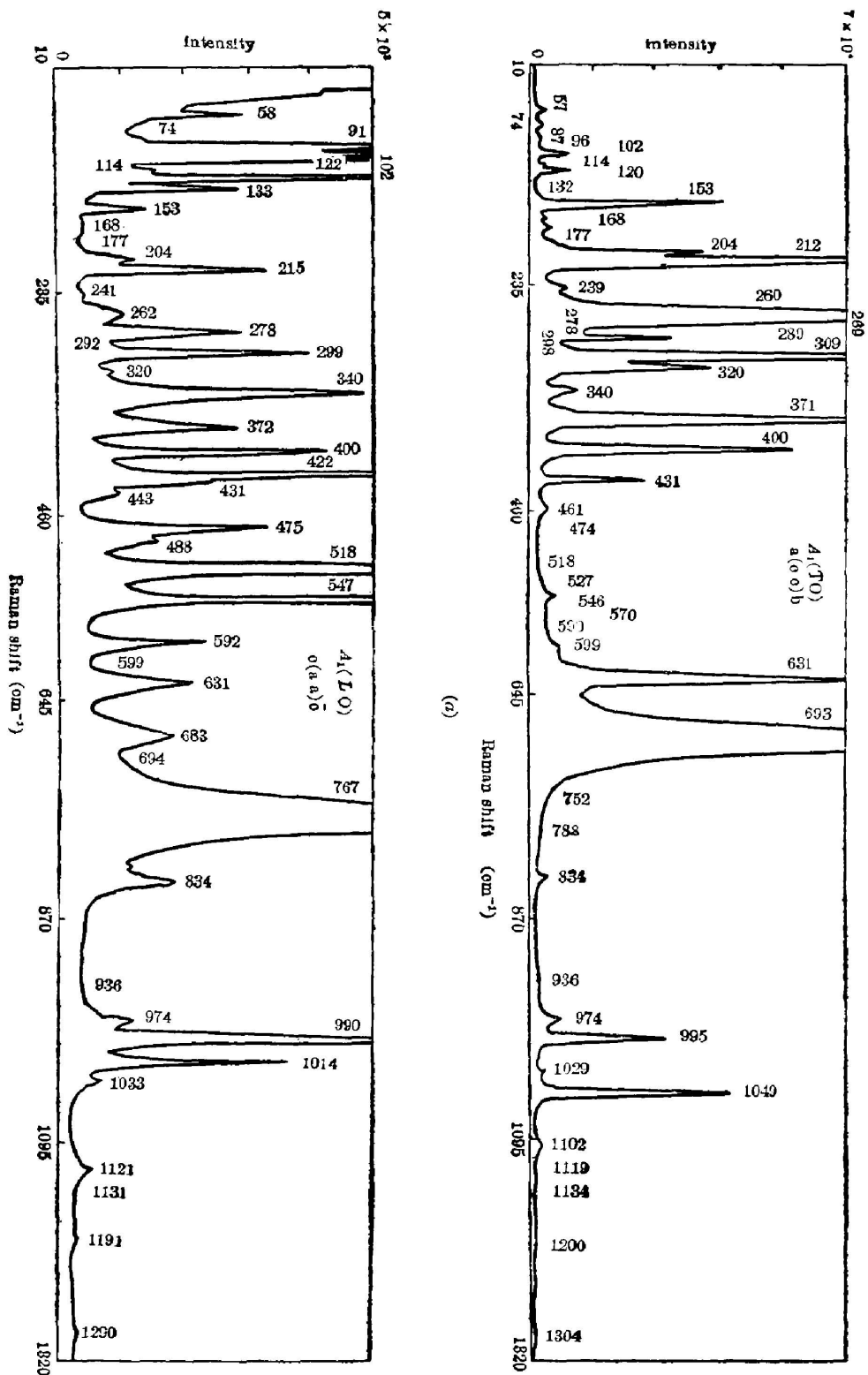
由于该晶体的对称性较低, 每初基晶胞内包含的化学式单元数较多, 为要收集到较完整的喇曼散射谱, 我们采用多种散射配置记录同一表示内的振动谱, 对所记录的谱图作对照分析以求得较完整的喇曼散射谱, 另外, 通过降低样品的温度来提高谱的分辨本领, 降低噪声水平。我们把样品的温度降到 210 K , 并采用如表 1 所示的散射配置记录喇曼散射谱。记录到的喇曼散射谱示于图 1(a~e)。

Table 1 Scattering configurations for recording Raman spectra

Representation of the group	$A_1(TO)$	$A_1(LO)$	$B_1(TO)$	$B_2(TO)$	A_2
Elements of the Raman tensors	α_{cc} α_{bb} α_{aa}	α_{aa} α_{bb}	α_{cc}	α_{bc}	α_{ab}
Geometric configurations	$a(cb)b$	$c(aa)\bar{c}$	$c(ac)b$	$a(cb)c$	$c(ba)b$
	$a(c\bar{c})\bar{a}$	$c(bb)\bar{c}$		$a(cb)\bar{a}$	$c(ab)a$
	$b(aa)\bar{b}$				$a(ba)b$
	$a(bb)\bar{a}$				

四、结果与讨论

从实验得到的喇曼散射谱按不可约表示分类列于表 2。在该表中还列出对振动谱作进一步近似分类指定的结果。我们已经知道, 处于自由状态的 PO_4 集团形成正四面体, 具有 T_d 对称性。它具有 4 种简正振动模, 其振动频率分别为 $\nu_1(A_1, \nu_s) = 938 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_2(E, \delta_s) = 420 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3(F_2, \nu_{as}) = 1017 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4(F_2, \delta_{as}) = 567 \text{ cm}^{-1}$ ^[7]。在 KTiOPO_4 晶体中处于 C_1 格位的 PO_4 集团形成正四面体, 每初基晶胞有 8 个 PO_4 集团, 其内振动模分类为 $\Gamma_{\text{in}} = 18A_1 + 18B_1 + 18B_2 + 18A_2$ 。我们可以把喇曼散射谱中处于上述频率附近的谱线指定为 PO_4 集



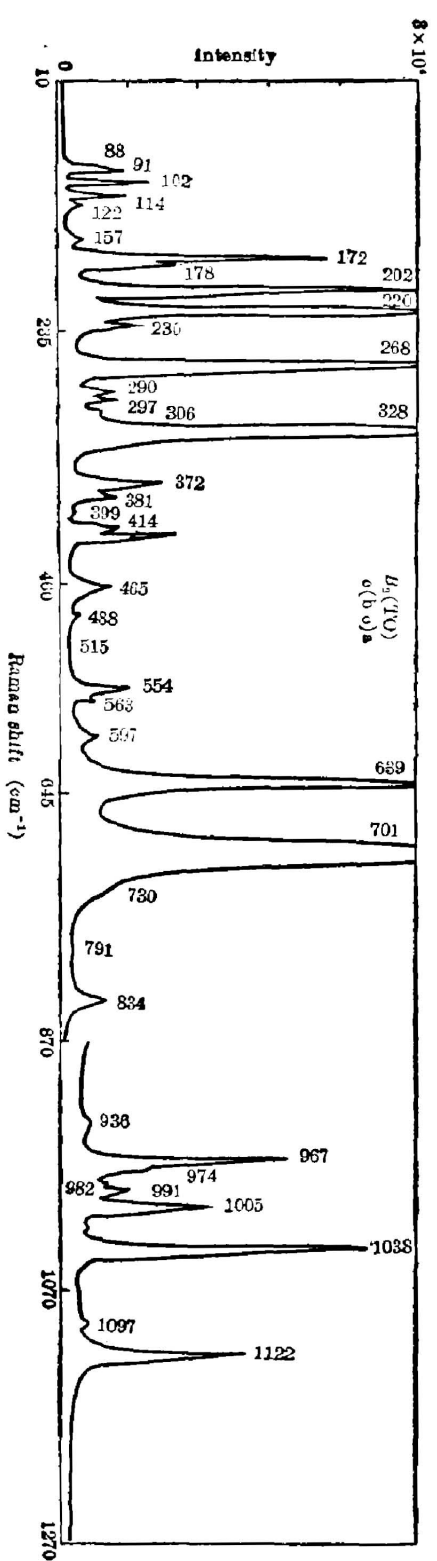
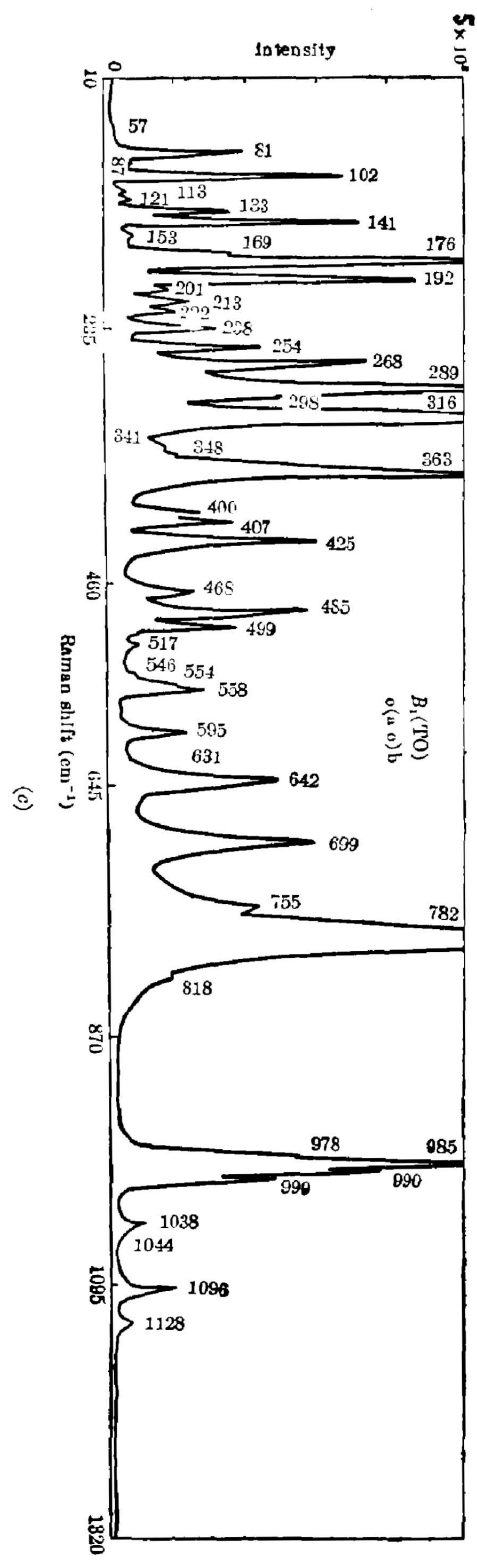


Fig. 1

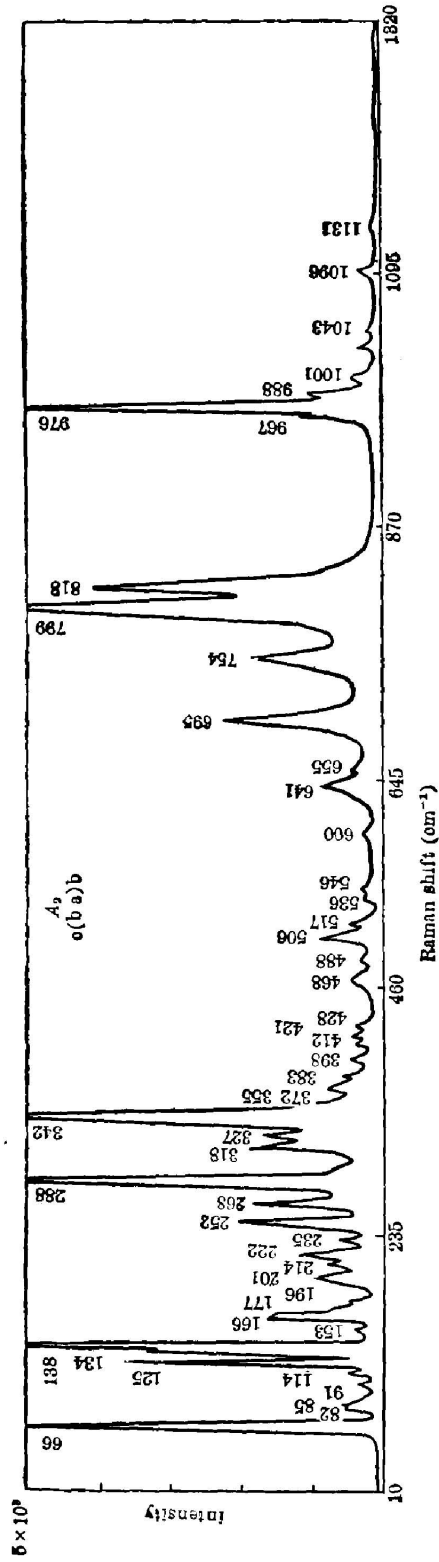


Fig. 1 Raman Spectra of KTiOPO₄ for (a) $\alpha(\alpha\alpha)$; (b) $\alpha(\alpha\alpha)$; (c) $c(ac)b$; (d) $c(bc)a$; (e) $c(ba)b$ configurations

Table 2 Frequencies, intensities and assignment of the Raman and infrared bands in KTiOPO_4 crystals

Raman spectra (R) cm^{-1}					$(IR)\text{cm}^{-1}$	Assignments of the spectra
$A_1(TO)$	$A_1(LO)$	$B_1(TO)$	$B_2(TO)$	A_2		
57 m	58 m	57 vw		66 m		External vibrations
74 m	74 vw	81 m		82 vw		
87 m	91 s	87 vw	88 m	85 vw		
sh 96 vw	97 m		91 m			
102 m	102 m	102 m	102 m	102 vw		
114 m	114 w	113 vw	114 m	114 vw		
120 m	122 s	121 vw	122 w	125 m		
132 vw	133 m	133 w		134 m		
		141 m	145 vw	138 m		
153 s	153 w	153 vw	157 m	153 vw		
168 m	168 vw	sh 169 w	172 s	166 w		
177 m	177 vw	176 m	178 m	177 vw		
		192 m		196 vw		
204 s	204 w	201 vw	202 s	201 w	203	
212 vs	215 m	213 w		214 vw	214	
		222 w	220 s	222 vw	223	
			230 m	235 vw	233	
239 m	241 w	238 w				
sh 260 s	262 w	254 m		252 m		
269 vs	269 w	268 m	268 s	268 m	270	
278 vw	278 m				281	
289 s	292 vw	289 s	290 m	288 m	291	
298 vw	299 m	sh 298 m	297 m			
309 vs			306 m		305	
320 s	320 m	316 s		318 w	323	
			328 vs	327 w	335	
340 m	340 m	341 vw		342 s		
		sh 348 vw		355 w		
371 s	372 m	363 m	372 m	372 vw		
			381 m	383 vw	387	
400 s	400 m	400 w	399 w		402	
		407 w	414 m	412 vw		
	422 m	425 m	420 m	421 vw		
431 s	sh 431 m			428 vw	431	
	443 w					
461 m		468 w	465 m	468 vw	467	
474 vw	475 m					
	488 w	485 m	488 w	488 vw	490	
		499 m		506 vw	503	
518 w	518 s	517 vw	515 vw	517 vw		

↑ External vibrations

↓ bending vibrations of TiO_6 groups

↓ symmetric bending vibrations of PO_4 groups

↓ Bending vibrations of TiO_6 groups

(续表)

Raman spectra (<i>E</i>) cm ⁻¹					(I/E)cm ⁻¹	Assignments of the spectra	
<i>A</i> ₁ (TO)	<i>A</i> ₁ (LO)	<i>B</i> ₁ (TO)	<i>B</i> ₂ (TO)	<i>A</i> ₂			
527 w				536 vw		asymmetric bending vibrations of PO ₄ groups	
546 m	547 m	546 vw		546 vw	546		
		554 vw	554 m		556		
570 m	570 vw	558 w	563 m	563 vw			
590 vw	592 m	595 w					
599 m	599 vw		597 m	600 vw	597		
631 s	631 m	sh 631 w	639 s	641 vw	640		asymmetric and symmetric stretching vibrations of TiO ₆ groups
	683 w	642 m		655 vw			
693 vs	sh 694 w	699 m	701 vs	695 m	709		
			730 m	721 vw			
			730 m	731 vw			
752 vw	767 vs	755 m		754 w			
788 m		782 s	791 vw	799 m	786		
834 m	834 m	818 vw	834 m	818 m	819		
bd 936 vw	bd 936 vw		bd 936 vw				
			967 w	sh 967 w			
974 m	974 w	978 m	sh 974 vw	976 m	975		
		985 m	982 vw	988 vw			
	990 m	990 m	991 vw				
995 s	1014 m	999 m	1005 w	1001 w	996		
1029 w	1033 vw	1038 vw	1038 m	1027 vw	1025		
	sh 1042 vw	sh 1044 vw		1043 vw	1048		
1049 s	1091 vw				1101		
1102 w	1121 vw	1096 vw	1097 vw	1096 vw	1112		
bd 1119 vw	bd 1131 vw	1128 vw	1122 w	1266 vw	1123		
bd 1134 vw	bd 1191 vw						
bd 1200 vw	bd 1290 vw						
bd 1304 vw							

vs=very strong, s=strong, m=medium w=weak

vw=very weak sh=shoulder bd=broad

The intensities of the bands of *A*₁(TO), *A*₁(LO), *B*₁(TO), *B*₂(TO), *A*₂ species are classified according to that observed by *a(cc)b*, *c(aa)c̄*, *c(ac)b*, *c(ac)b* and *c(ba)b* geometric configurations respectively.

团的内振动模。另外,我们知道自由状态的 TiO_6 集团形成正八面体,具有 O_h 对称性,六种简正振动模,分别为 $\nu_1(A_{1g})$; $\nu_2(E_g)$; $\nu_3(F_{1u})$; $\nu_4(F_{1u})$; $\nu_5(F_{2g})$ 和 $\nu_6(F_{2u})$, 其中 ν_1 , ν_2 和 ν_6 为喇曼活性的,而 ν_3 和 ν_4 为红外活性的^[7]。已有不少关于含有 TiO_6 集团的无机化合物晶体的振动谱的分析工作^[8],其中有 G. Blasse 等对 NaLnTiO_4 晶体的振动谱的分析,该晶体内 TiO_6 集团的内振动频率分别为 $\nu_1 \doteq 900 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4 \doteq 610 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_5 \doteq 380 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_6 \doteq 530 \text{ cm}^{-1}$, ν_2 通常非常弱。他们指出 NaLnTiO_4 中对称伸缩模频率较 $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ 中 $\nu_1 = 725 \text{ cm}^{-1}$ 为高,而且即是喇曼活性又是红外活性的,表明 NaLnTiO_6 中 TiO_6 集团偏离立方对称性。 MTiOPO_4 晶体中 TiO_6 集团形成严重畸变的八面体,从而失去了喇曼和红外排斥律的约束,每个初基晶胞中有八个畸变的八面体。我们参照上面列举的数据对 KTiOPO_4 晶体中 TiO_6 集团的内振动作指定。我们把低波数的谱线(约在 300 cm^{-1} 以下)指定为外振动谱。应当指出,表 2 中振动谱的指定是很近似的,特别是 PO_4 和 TiO_6 集团的内振动谱不大可能有明确的分界。在晶体中 TiO_6 集团中有四个氧原子分别与四个 PO_4 集团共有。另外两个氧原子和另一 TiO_6 集团共用,这样,两种集团的振动是相互影响的。在喇曼谱的高波数区,有若干宽而弱的谱线,其峰值无法准确确定,在表中注以“bd”。这些谱线可能是由于非简谐性引起的泛音和组合音。在表 2 中每一表示内的谱线数与群论分析得到的数目有差别,这主要是由于有些谱线太弱了或无法分辨开,因而使得观察到的谱线数偏少,另一方面,由于各配置之间可能发生“串线”,导致谱线数偏多。我们相信,若把样品冷却至液氮温度,有可能得到更完整的喇曼谱。

在表 2 中列出了在 A_1 表示内横模和纵模振动频率。我们把它们作了粗略的配对。要得到全部极性振动谱的分裂和配对的可靠方法是测定振动模的角色散谱,目前我们尚无条件作此测量。从表 2 列出的 $A_1(\text{TO})-A_1(\text{LO})$ 配对情况看,由于静电场效应引起在该表示内振动谱的劈裂不大。

M. K. Родионов 等^[9] 从 KTiOPO_4 的红外吸收谱的分析,指出由于晶体的声子能级发生 Davydov 劈裂^[9](相关场效应引起的劈裂),从而使磷酸根集团的谱线出现成对的结构。实际上,如果仅从粉末状样品的红外吸收谱中不太可能确切地判定 KTiOPO_4 晶体是否存在 Davydov 劈裂。但从我们所得到的按群表示分类的振动谱中可以看到,的确出现 Davydov 裂劈,如表 2 中频率高于 936 cm^{-1} 的谱线,它们是由两套各具有四个等效格位的 PO_4 集团内部伸缩振动谱线,在四个表示中对应谱线的频率的差别表明了 Davydov 劈裂。

我们记录了 KTiOPO_4 晶体粉末样品的红外吸收谱 ($200 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$), 在 $200 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 间的红外光谱示于图 2, 谱线频率列于表 2。与 M. K. Родионов 等的结果 ($350 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) 对比大同小异,我们获得的信息更多些。他们指出 709 cm^{-1} 处强吸收带是沿 O 向排列的 Ti-O 链的振动频率。在我们喇曼散射谱中相当于频率为 693 cm^{-1} 附近的谱线,它们是 TiO_6 集团的反对称伸缩振动带。

F. C. Zumsteg 等测定的 KTiOPO_4 的红外透过率曲线中在 $2.8 \mu\text{m}$ 和 $3.8 \mu\text{m}$ 处有吸收带。他们认为这些分别是氢键和水分子的吸收带。在我们的喇曼散射谱、红外吸收和透过谱中没有相应的谱带。这可能是由于晶体的生长方法和工艺的差别引起的。他们晶体是用水热合成法生长的。从实用而言,没有这两谱带的晶体透明区要宽些,这是个优点。

我们记录了 KTiOPO_4 晶体在 300 K 和 210 K 下的喇曼散射谱,对比两种温度下的谱

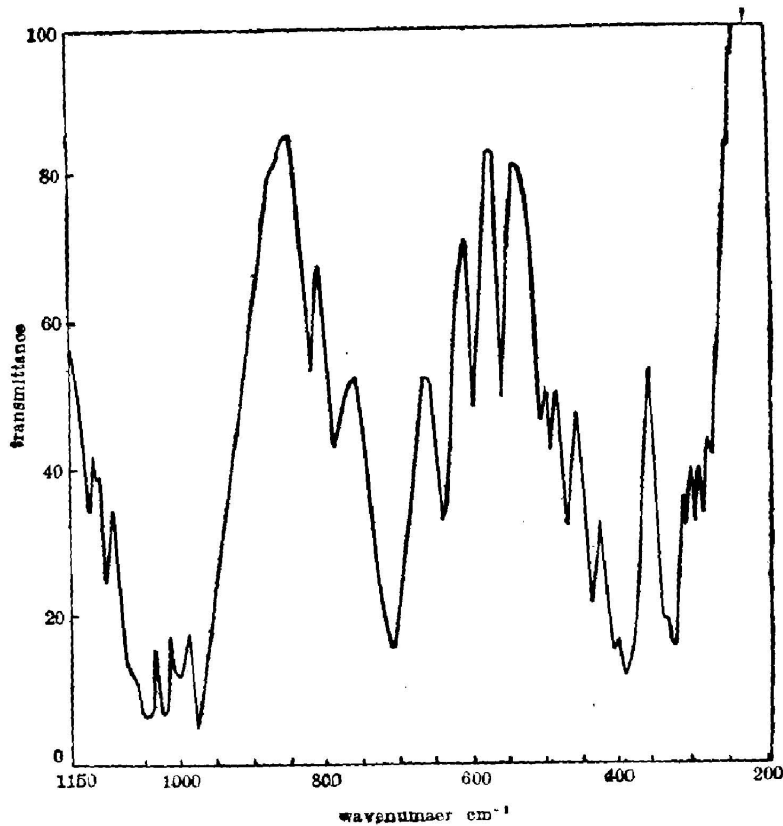


Fig. 2 Infrared Transmitted Spectra of KTiOPO₄ (200~1150 cm⁻¹)

图,除了在低温下的谱的分辨率有所提高外,在谱线的位置和强度的相对分布方面没什么差别。这表明在上述温度范围内晶体结构并无明显的变化,В. А. Калесинскас等^[3]发现在280 K附近晶体的介电参量出现明显的反常。这种反常不大可能相应于晶体结构的某种明显变化。

在表2中标出了各种散射配置下记录的谱线相对强度的分类,共分5个等级。由于各配置间的实验条件有些差别,故各配置之间的强度不能作严格的比较,但还可以看出强弱的趋势。 $a(cc)b$ 配置下记录的谱线强度较其它配置的谱线强度明显地强,即喇曼张量元 α_{∞} 的绝对值较大,特别是 269 cm^{-1} 和 693 cm^{-1} 两谱线特别强,因此,我们还记录了 $a(cc)a+\Delta b$ 配置下这两谱线的强度与相当实验条件下 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶在传播方向与 c 轴成 29° 时强线 795 cm^{-1} 的强度作对比。结果是它们的强度相近,这与G. A. Massey等的结果一致。证实了KTiOPO₄晶体作为喇曼频移器材料是很有前途的。

对刘竟青、胡伯清、成希敏、周棠等在实验中给以热情的帮助仅致谢意。

参 考 文 献

- [1] F. G. Zumsteg *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, No. 11 (Nov), 4980.
 [2] G. A. Massey *et al.*; *Appl. Optics*, 1980, **19**, No. 24 (Dec), 4136.

- [3] В. А. Калесникос, Н. И. Лаврова, И. С. Рез, И. П. Григас; *Литовский Физический Сборник*, 1982, **22**, №. 5 (Маѣ), 87.
- [4] I. Tordjman *et al.*; *Z. Kristal.*, 1974, 139, (Apr), 103.
- [5] М. К. Родионов, Н. П. Егупченко, И. С. Рез; *Усп. Хим. Журн.*, 1983, **1**, № 1 (Апрель), 5.
- [6] W. Hayes & R. Loudon; *Scattering of Light by Crystals*, (John Wiley & Sons, Inc. New York 1978).
- [7] K. Nakamoto; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (John Wiley & Sons, Inc. New York 1978).
- [8] G. Blasse, G. P. M. Van Den Heuvel; *J. Sol. State Chem.*, 1974, **10**, No. 3 (Jul), 206;
G. Blasse & A. F. Corstmit; *J. Sol. State Chem.*, 1973, **6**, No. 4 (Apr), 513;
J. T. Last; *Phys. Rev.*, 1957, **105**, No. 6 (Mar), 1740.

The polarized Raman spectra for single crystal KTiOPO_4

YANG HUAQUANG, GU BENYUAN, WANG YANYUN
(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing*)

HUANG CHAOEN AND SHEN DEZHONG
(*Research Institute for Synthetic Crystals*)

(Received 19 February 1986; revised 23 May 1986)

Abstract

Polarized Raman spectra of single crystal KTiOPO_4 have been measured in the wavenumber shift range $10\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ at 300 K and 210 K. The infrared absorption spectrum of KTiOPO_4 has also been measured in the $200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ range for powder samples dispersed in the pressed KBr disks. An assignment of the spectra is given by using the group theory. Some characteristics in the spectra have been investigated.