

Nd:YVO₄ 激光晶体 Raman 光谱的 两种分析方法的比较

赵 朋^{1,3} 夏海瑞^{1,3} 李丽霞² 孟宪林^{3,4}

(1. 山东大学物理与微电子学院; 2. 山东大学环境科学与工程学院;
3. 山东大学晶体材料国家重点实验室; 4. 山东大学晶体所; 山东 济南 250100)

摘要:根据商群对称性分析法和位置群分析法分别对 Nd:YVO₄ (简称 NYV) 晶体的 Raman 光谱做了理论计算, 得到了不同的结果. 运用实验的手段, 根据 Raman 谱线的数目判定商群对称性分析法符合实际, 同时判定 NYV 晶体原胞中应含有 4 个 NYV 分子式.

关键词:Raman 光谱; 激光晶体; 商群

中图分类号:O657 **文献标识码:**A

The raman spectra analysis of Nd:YVO₄ crystal

ZHAO Peng^{1,3}, XIA Hai-rui^{1,3}, LI Li-xia² & MENG Xian-lin^{3,4}

(1, School of Physics and Microelectronics, Shandong University; 2, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University;
3, National Laboratory of Crystal Materials, Shandong University; 4, Institute of Crystal Materials, Shandong University; Jinan 250100, Shandong, China)

Abstract: The factor group symmetry analysis method and position symmetry analysis method were used to analyse the Raman spectra of Nd:YVO₄ (NYV) crystal. The Raman spectra of NYV was measured at room temperature and the Raman peaks are assigned on the basis of the group theory. According the apex numbers of the Raman spectra, we conclude that the factor group symmetry analysis is accord with the fact and the primitive cell of NYV contains four formula units.

Key words: Raman spectra; laser crystal; factor group

Nd:YVO₄ (简称 NYV) 晶体具有大的受激发射截面、适宜的亚稳态寿命和强而宽的抽运吸收带, 一直是人们所重视的一种激光晶体. 而 Raman 光谱是研究晶体微观结构、探索晶体生长机制和晶格缺陷的有力手段. 通常, 有两种 Raman 光谱的分析方法: 商群对称性分析法和位置群分析法. 它们有时可以得到同样的结果^[1], 但我们在用这两种方法分析 NYV 时, 却得到了不同的结果, 并且前者认为 NYV 原胞中含有 4 个 NYV 分子式, 而后者认为含有 2 个. 由于文献已有报道^[2~3], 于是我们测量了 NYV

不同配置下的 Raman 光谱, 通过 Raman 谱线的数目来判定哪种分析结果更符合实际.

1 理论分析

1.1 对称性分析法

NYV 属于锆石类晶体, 点群为 D_{4h} , 空间群为 $I4_1/amd$, 一般认为其原胞中含有 4 个 NYV 分子, 共 24 个原子, 72 个基本晶格振动模式. 原胞内原子的位置坐标见表 1.

收稿日期: 2002-05-08

基金项目: 国家自然科学基金面上基金(10274043), 山东省自然科学基金(Y2001A06)和攻关项目(012120105)

作者简介: 赵朋(1977-), 男, 在读硕士生, 从事晶体光谱方面的研究

表1 NYV 晶体原胞中原子的位置和坐标
Table 1 The atomic position and coordinate in NYV unit cell

原子	乌可夫位置	位置对称性	位置坐标
Y 或 Nd	4a	m2	(0, 0, 0); (0, 1/2, 1/4); (1/2, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 3/4)
V	4b	$\bar{4}m2$	(0, 0, 1/2); (0, 1/2, 3/4); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/4)
			(0, y, z); (1/2, 1/2-y, 1/2+z); (-y, 1/2, z+1/4); (1/2+y, 0, 3/4+z);
O	16h	m	(1/2, y, 3/4-z); (0, 1/2-y, 1/4-z); (1/2+y, 1/2, 1/2-z); (-y, 0, -z);
			(1/2, 1/2+y, 1/2+z); (0, -y, z); (1/2-y, 0, 3/4+z); (y, 1/2, 1/4+z);
			(0, 1/2+y, 1/4-z); (1/2, -y, 3/4-z); (y, 0, -z); (1/2-y, 1/2, 1/2-z)

注: $0 \leq y \leq 1/2$; $0 \leq z \leq 1/8$.

将这 72 个简正振动模式按商群理论进行对称性分类.利用结晶学国际表中 $I4_1/amd$ 对称操作的俯视图和相关信息^[4],可求出第一布里渊区中心 Γ 点 $I4_1/amd$ 空间群的可约表示,见表 2.

表2 在 Γ 点时 $I4_1/amd$ 空间群的可约表示
Table 2 The reducible representations for $I4_1/amd$ at Γ point

对称操作的 Seitz 算符	原子、乌可夫位置和特征标		
	O 16h	V 4b	Y 4a
$\{1[000] 0\}$	48	12	12
$\{4[001] t\}$	0	0	0
$\{4^3[001] t\}$	0	0	0
$\{2[001] 0\}$	0	-4	-4
$\{2'[010] t\}$	0	0	0
$\{2'[100] t\}$	0	0	0
$\{2''[110] 0\}$	0	-2	-2
$\{2''[1\bar{1}0] 0\}$	0	-2	-2
$\{\bar{1}[000] t\}$	0	0	0
$\{\bar{4}[001] 0\}$	0	-2	-2
$\{\bar{4}^3[001] 0\}$	0	-2	-2
$\{\sigma_h[001] t\}$	0	0	0
$\{\sigma_v[100] 0\}$	8	4	4
$\{\sigma_v[010] 0\}$	8	4	4
$\{\sigma_d[110] t\}$	0	0	0
$\{\sigma_d[1\bar{1}0] t\}$	0	0	0

注: $t = (0, 1/2, 1/4)$.

由商群理论,按照 $I4_1/amd$ 空间群的乌可夫位置,可将表 2 中的各可约表示约化为点群 D_{4h} 的不可约表示,得到 NYV 晶体的简正振动模式的对称性分类为

$$\Gamma = 5A_{1g} + 2A_{1u} + 2A_{2g} + 7A_{2u} + 7B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 5B_{2u} + 10E_g + 10E_u$$

共 72 个简正模,与原子数 24 对应的 72 个自由度正好相等.由点群 D_{4h} 的特征标可知,1 A_{2u} 和 1 E_u 为声学模,6 A_{2u} 和 9 E_u 为红外活性光学模,5 A_{1g} , 7 B_{1g}

和 2 B_{2g} 为 Raman 活性光学模,10 E_g 为 Raman 活性二重简并光学模,其余均为非 Raman、非红外活性光学模.因此,从理论上讲,扣除简并情况,NYV 晶体最多能观测到 24 支 Raman 活性光学模,即

$$\Gamma = 5A_{1g} + 7B_{1g} + 2B_{2g} + 10E_g. \quad (1)$$

1.2 位置群分析法

1.2.1 自由钒酸根离子振动模的对称性分析

自由钒酸根离子 VO_4^{3-} 为正四面体结构,其分子群为 T_d ,每个钒酸根离子包含 5 个原子,所以有 15 个振动模,可约表示特征标的计算结果列于表 3.

表3 自由钒酸根离子在 T_d 中的可约表示特征标
Tab.3 The reducible representations character for VO_4^{3-} at T_d

R	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
U_R	5	2	1	1	3
$\pm 1 + 2\cos\theta_R$	3	0	-1	-1	1
$\chi(R)$	15	0	-1	-1	3

利用 T_d 群不可约表示的特征标,按公式 $n_p =$

$$\frac{1}{g} \sum_R \chi^{(p)}(R)^* \chi(R)$$

$$A_1 + E + F_1 + 3F_2.$$

其中内部振动模为 $A_1 + E + F_1 + 2F_2$,平移振动为 F_2 ,旋转振动为 F_1 .此分类结果列于表 4 中.

1.2.2 将分子群不可约表示过渡到位置群不可约表示

在 NYV 晶体中钒酸根离子的位置群为 D_{2d} ,可以查出 T_d 群与 D_{2d} 群的相适关系如下:

$$T_d: A_1 \quad E \quad F_1 \quad 3F_2$$

$$D_{2d}: A_1 \quad A_1 + B_1 \quad A_2 + E \quad B_2 + E$$

1.2.3 在因子群中分析振动

在 NYV 晶体中,钒酸根离子的位置群 D_{2d} 与晶体点群 D_{4h} 的相适关系如下:

$$D_{4h}: A_{1g} \quad A_{2g} \quad B_{1g} \quad B_{2g} \quad E_g \quad A_{1u} \quad A_{2u} \quad B_{1u}$$

$B_{2u} \quad E_u$

$D_{2d}: A_1 \quad A_2 \quad B_1 \quad B_2 \quad E \quad B_1 \quad B_2 \quad A_1 \quad A_2 \quad E$
从这个相适关系可以得出,位置群 D_{2d} 的 A_1 产生因子群的 A_{1g} 、 B_{1u} ; A_2 产生因子群的 A_{2g} 、 B_{2u} ; B_1 产生因子群的 B_{1g} 、 A_{1u} ; B_2 产生因子群的 B_{2g} 、 A_{2u} ; E 产生因子群的 E_g 、 E_u . 由此确定出的位置群不可约表示过渡到因子群不可约表示的情况见表 4.

1.2.4 钇离子和铈离子振动模的分析

钇离子和铈离子在 NYV 晶体中的位置群也是 D_{2d} , 它们的三个平移振动在 D_{2d} 的对称性分类为:

$$B_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u,$$

此结果也已列于表 4 中.

表 4 NYV 晶体基本晶格振动的位置对称性分析
Table 4 The position symmetry analysis of crystal lattice vibration of NYV

离子种类	离子的振动			分子群位置群因子群		
	平移振动	旋转振动	内部振动	T_d	D_{2d}	D_{4h}
VO_4^{3-}			1	A_1	A_1	A_{1g}
			1	E	A_2	A_{2g}
		1	2	F_1	B_1	B_{1g}
$\text{Y}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$	1			F_2	B_2	B_{2g}
	1			E	E	E_g
					A_{1u}	A_{1u}
					A_{2u}	A_{2u}
					B_{1u}	B_{1u}
					B_{2u}	B_{2u}
					E_u	E_u

由表 4 可以看到, 钒酸根离子的内部振动过渡到晶体的内振动, 结果为:

$$2A_{1g} + 2B_{1u} + B_{1g} + A_{1u}.$$

钒酸根离子的旋转振动过渡到晶体的外振动, 属于天平动, 结果为:

$$A_{2g} + B_{2u} + E_g + E_u;$$

钒酸根离子和钇/铈离子的平移振动过渡到晶体的外振动, 也属于平移振动, 结果为:

$$4B_{2g} + 4A_{2u} + 4E_g + 4E_u.$$

所以, NYV 晶体基本晶格振动模的对称性分类为:

$$2A_{1g} + 2B_{1u} + B_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + B_{2u} + 4B_{2g} + 4A_{2u} + 5E_g + 5E_u$$

总共 36 个晶格振动模. 由点群 D_{4h} 的特征标表可知, A_{2u} 、 E_u 为声学模, $3A_{2u}$ 和 $4E_u$ 为红外活性光学模, $2A_{1g}$ 、 B_{1g} 和 $4B_{2g}$ 为 Raman 活性光学模, $5E_g$ 为 Raman 活性二重简并光学模, 其余均为非 Raman、非红外活性光学模. 因此理论上讲, 扣除简并情况, NYV 晶体最多能观察到 12 支 Raman 活性光学模, 即为

$$\Gamma = 2A_{1g} + B_{1g} + 4B_{2g} + 5E_g. \quad (2)$$

由总的晶格振动模数(36 个), 可以得到原胞中含有 2 个 NYV 分子式的结论.

原则上讲, 实验观测到的谱线数目应少于计算出的谱线数目, 最多相等. 所以, 测量 NYV 不同配置下的 Raman 光谱, 通过 Raman 谱线的数目可以来判断哪种分析结果符合实际.

2 实验

NYV 晶体由山东大学晶体材料国家重点实验室提供, 沿 X-, Y-, Z-轴切割为 $9 \times 9 \times 12 \text{ mm}^3$ 的长方体, 定向精度小于 1° , 表面抛光为光学平面. 实验于室温下在 SPEX-1403 拉曼谱仪上进行. 激励线波长为氩离子激光器的 514.5 nm, 功率为 300 mW, 样品表面功率密度约为 $1.8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 谱线分辨率为 0.15 cm^{-1} , 精度为 1 cm^{-1} , 拉曼谱在 $50 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内收集 3 次.

相关的 Raman 散射张量矩阵如下, 按照 Loudon 理论及散射效率计算公式^[5], 可以确定出实验配置如下:

$$A_{1g}: \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, B_{1g}: \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, B_{2g}: \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{和} \quad E_g: \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}.$$

$$A_{1g}: X(ZZ)Y; A_{1g} + B_{1g}: X(YZ)Z;$$

$$B_{2g}: X(YX)Y; E_g: Z(YZ)X$$

共 4 种配置, 测量结果见图 1~4.

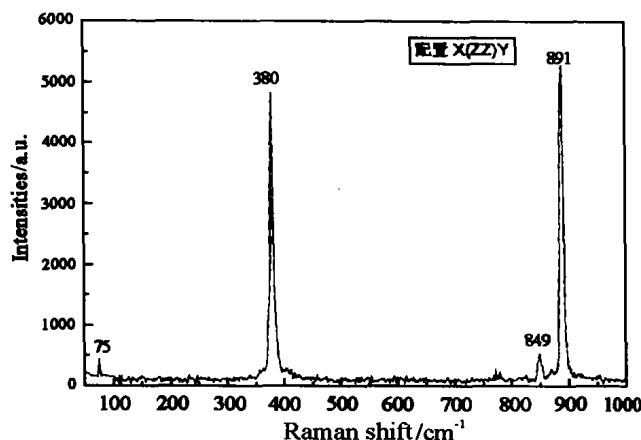


图1 室温下 NYV 晶体在 X(ZZ)Y 几何配置中的拉曼谱
Fig. 1 Raman spectrum of NYV with scattering geometry X(ZZ)Y for A_{1g} at room temperature

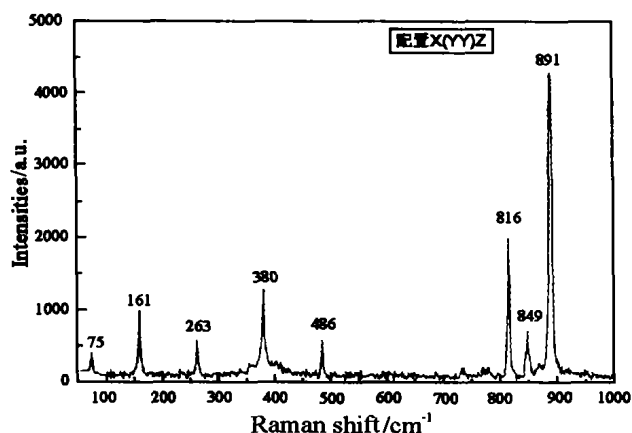


图2 室温下 NYV 晶体在 X(YY)Z 几何配置中的拉曼谱
Fig. 2 Raman spectrum of NYV with scattering geometry X(YY)Z for $A_{1g} + B_{1g}$ at room temperature

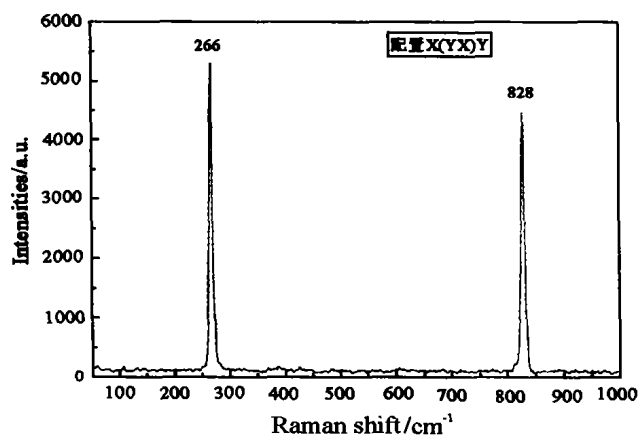


图3 室温下 NYV 晶体在 X(YX)Y 几何配置中的拉曼谱
Fig. 3 Raman spectrum of NYV with scattering geometry X(YX)Y for B_{2g} at room temperature

由图 1, A_{1g} 模的拉曼峰有 4 个, 波数分别为 75 cm^{-1} , 380 cm^{-1} , 849 cm^{-1} 和 891 cm^{-1} . 比较图 2 和图 1, 得出 B_{1g} 模的拉曼峰有 4 个, 波数分别为 161 cm^{-1} , 263 cm^{-1} , 486 cm^{-1} 和 816 cm^{-1} . 由图 3,

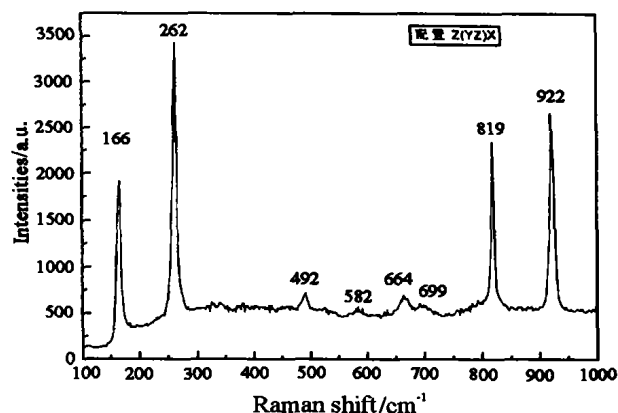


图4 室温下 NYV 晶体在 Z(YZ)X 几何配置中的拉曼谱
Fig. 4 Raman spectrum of NYV with scattering geometry Z(YZ)X for E_g at room temperature

B_{2g} 模的拉曼峰有两个, 波数分别为 266 cm^{-1} 和 828 cm^{-1} . 由图 4, E_g 模的拉曼峰有 8 个, 波数分别为 166 cm^{-1} , 262 cm^{-1} , 492 cm^{-1} , 582 cm^{-1} , 664 cm^{-1} , 699 cm^{-1} , 819 cm^{-1} 和 922 cm^{-1} . 即在实验中我们总共观察到 $4A_{1g}$, $4B_{1g}$, $2B_{2g}$ 和 $8E_g$.

3 结语

商群对称性分析法得到的结果与实验测量相符. 实验观测到 18 条谱线, 少于理论计算出的 24 条, 这可能与仪器的精度、波长分辨率以及某些振动模的谱线强度较弱等因素有关. 由此实验也可以断定 NYV 晶体原胞中应含有 4 个 NYV 分子, 而不是两个.

参考文献:

- [1] 张光寅, 蓝国祥. 晶格振动光谱学[M]. 北京: 北京高等教育出版社, 1991. 68~74.
- [2] H R Xia, L X Li. Raman spectra and laser properties of Yb-doped yttrium orthovanadate crystals[J]. J Applied Physics, 2000, 87(1): 269~273.
- [3] 许瑞珍, 陈金凯. YVO₄ 晶体及其掺 Nd 的拉曼光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(4): 489~491.
- [4] Hahn T. 1983' The International Tables for Crystallography [C]. Vol. A, Dordrecht/Boston, 472.
- [5] 张光寅, 蓝国祥. 晶格振动光谱学[M]. 北京: 北京高等教育出版社, 1991. 213.

(编辑: 冯保初)