

钇镓石榴石单晶的喇曼光谱

张鹏翔 刘玉龙 莫育俊

(中国科学院物理研究所)

1982 年 9 月 1 日收到

提 要

测量了助熔剂法和提拉法生长的钇镓石榴石单晶的喇曼光谱。识别了该晶体的喇曼活性声子。和文献 [6] 相比, 本文得到了更完全的结果。我们也比较了两种方法生长的晶体的喇曼谱, 声子模式彼此一致。发现一些不同的谱线, 这被识别为不同稀土掺杂离子的荧光谱线。

石榴石晶体具有 O_h^{10} 空间对称性, 根据商群分析它应有 25 个喇曼活性声子模式^[1], 分别属于 $3A_{1g}$, $8E_g$ 和 $14T_{2g}$ 。在喇曼散射实验中记录到的这些晶体的光谱中除喇曼活性声子外, 还可能有稀土离子的电子喇曼谱、磁振子散射谱, 以及荧光谱线和局域模。若能识别这些谱, 则可提取出多方面信息。已经发表过一些石榴石晶体的喇曼谱。最初人们企图找到不同声子模式与石榴石不同晶座离子替代之间的对应关系, 后来发现基于对喇曼活性声子的识别, 可以获得几种稀土离子的电子喇曼谱, 即得到稀土离子在晶场中能级劈裂的情况。利用这些信息可以计算晶场参数^[2]。Koningstein 等人还计算了稀土石榴石磁化率与温度的关系, 得到与实验大体相符的结果^[3]。这些工作表明喇曼散射对石榴石晶体提供的信息是丰富的、可靠的。

钇镓石榴石 ($Gd_3Ga_5O_{12}$, 简称为 GGG) 为可见光透明的晶体。用助熔剂和提拉法生长。已经能够生长出只有 1—2 个缺陷/cm² 的优质 GGG 大块单晶^[4]。这使缺陷对散射的影响降至最低。 Gd^{3+} 的电子基态为 $^8S_{7/2}$, 第一激发态与基态之间的能级间距非常宽, 约为 31950cm^{-1} ^[5]。因此纯 GGG 的喇曼谱比其它稀土石榴石应显得更干净, 更简单。GGG 的十二面体位、八面体位和四面体位的 Gd^{3+} 和 Ga^{3+} 均可被多种离子替代, 从而具有极不相同的性质和广泛的应用。GGG 的这些特点加上完善的生长技术, 使它可以成为用来研究多种掺杂离子的电子能级、荧光、局域模的理想母体。当然, 首要条件是清楚、准确地识别出全部喇曼活性声子, 上述信息才能提取出来。但 GGG 的喇曼活性声子至今还只有很不完整的报道^[6], 仅观察到少数模式。

我们在自己组建的一台喇曼谱仪上测量了助熔剂法和提拉法生长的 GGG 单晶的喇曼谱。采取适当的散射配置^[7]和 Ar^{+} 激光器的不同谱线激发, 区分了荧光谱线和声子的散射, 识别了几乎全部的 A_{1g} , E_g 和 T_{2g} 对称的声子。比较了两种晶体的声子散射谱和荧光谱, 也与已有结果进行了比较。

实验样品由本所四室 GGG 小组(提拉法)和我们实验室助熔剂生长石榴石小组分别提供。助熔剂法单晶常有规则外型, 文献报道和我们 X 射线是向检验证明其自然的规则菱形表面就是 (110) 面, 菱形的长对角线方向为 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 轴, 短对角线方向为 $\langle 001 \rangle$ 轴。按

此自然取向表面切割晶体得到满足实验配置要求的晶体取向, 样品尺寸为 $4.3 \times 3.7 \times 3.1 \text{ mm}^3$. 切、磨、抛后 X 射线检验表明定向误差小于 $\pm 3^\circ$. 助熔剂法生长晶体的原料纯度为: Gd_2O_3 99.9%, Ga_2O_3 99.99%, PbO-PbF_2 99.9%. 提拉法生长晶体尺寸较大, 用料纯度为 Cd_2O_3 99.999%, Ga_2O_3 99.99%. 晶体用 X 射线定向, 经切、磨、抛后再次检验最终定向, 精度为 $\pm 2^\circ$.

室温下助熔剂晶体的散射谱如图 1 所示. 该谱是用 $5145 \text{ \AA}$ 激光, 100 mW 功率下得到的. 比较不同配置下散射峰的强度, 我

表 1 GGG 的喇曼活性声子及比较

对称性	本工作 (cm^{-1})	文献 [6] (cm^{-1})	DyGaG (cm^{-1})	
T_{2g}			T_{2g}	87 ± 3
E_g	94		E_g	99 ± 3
E_g	110	112	E_g	110 ± 3
T_{2g}	114		T_{2g}	119 ± 3
T_{2g}	154	156 (或 E_g)	T_{2g}	152 ± 3
T_{2g}	170	170	T_{2g}	168 ± 3
T_{2g}	178	179	T_{2g}	179 ± 3
T_{2g}	238	240	T_{2g}	238 ± 3
E_g	257	262	E_g	258 ± 3
T_{2g}	273	275	T_{2g}	271 ± 3
E_g	294		E_g	295 ± 3
A_{1g}	350		A_{1g}	350 ± 3
E_g	350	356	E_g	357 ± 3
T_{2g}	382	384 (或 E_g)	T_{2g}	386 ± 3
T_{2g}	410		T_{2g}	414 ± 3
E_g	418		E_g	426 ± 3
T_{2g}	494		T_{2g}	496 ± 3
			T_{2g}	513 ± 3
A_{1g}	522		A_{1g}	527 ± 3
T_{2g}	582	588	T_{2g}	594 ± 3
T_{2g}	598	600	T_{2g}	608 ± 3
A_{1g}	738	742	E_g	635 ± 3
E_g	738		E_g	688 ± 3
T_{2g}	742		T_{2g}	752 ± 3
			A_{1g}	753 ± 3

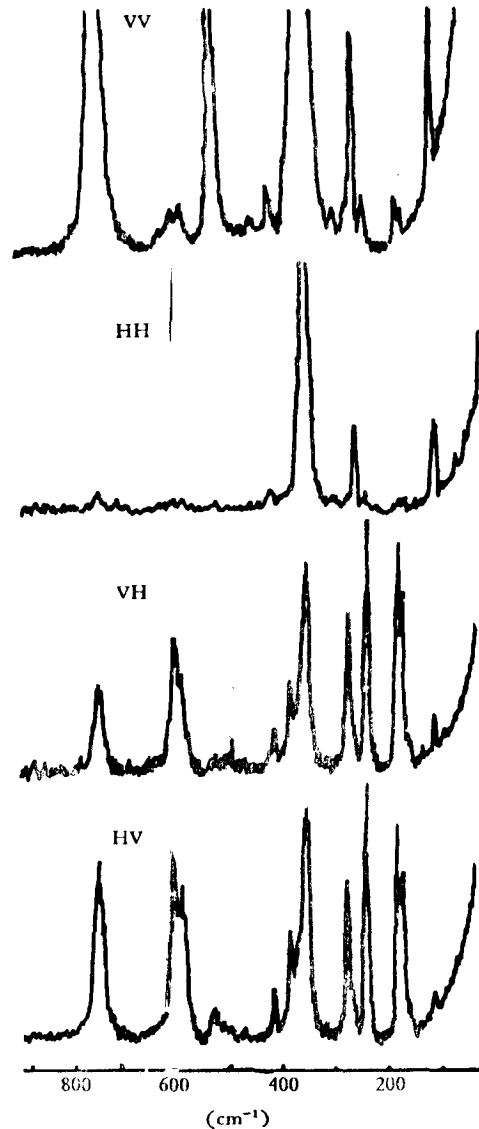


图 1 GGG 在四种配置¹³下的散射谱

们识别出 3 个 A_{1g} 、7 个 E_g 和 12 个 T_{2g} 声子. 被识别出的声子频率及对称性列入表 1. 为了比较, 我们把文献 [6] 的结果和 DyGaG ($\text{Dy}_3\text{Ca}_5\text{O}_{12}$) 的结果一同列入. 从表 1 可以看出, 由于 Gd^{3+} 和 Dy^{3+} 在性质、质量等方面的类似, 它们的声子谱也极其类似. 如果这种类比可靠, 没有识别出的 GGG 的喇曼声子应该在 87 cm^{-1} (T_{2g})、 513 cm^{-1} (T_{2g}) 和 635 cm^{-1} (E_g). 图 1 所示的谱仅是实验中测到谱的一部分. 迄今, 人们已知的石榴石

晶体的喇曼活性声子都在 800cm^{-1} 以下。我们的材料中没有代入很轻或性质很特别的离子, 预计声子散射的频移也不会超过 800cm^{-1} , 这就是图 1 中所示的谱区。但是在频移更大的区域仍有许多峰出现。图 2 是以 $4880\text{\AA}$ 激发时从助熔剂法 (a) 和提拉法 (b) 晶体上得到的谱。这些高于 800cm^{-1} 的峰并非声子散射。因为在各种配置下其强度没有明显变化, 即不遵守声子模式选择定则。其次, 改变激发光波长到 $5145\text{\AA}$ 时, 一些线消失了, 保留的一些也不在相应的频移处出现, 而是在确定的频率下重复。这说明这些峰是荧光谱线。图 2 表明助熔剂法晶体的荧光谱线特别强。这主要是: 1) 原料的纯度低; 2) 杂质种类多造成的。尽管提拉法原料纯度很高, 仍然看到了相当强的荧光。这说明或者生长过程中还有其他污染源或者用这种荧光分析能检测出百万分之几的杂质来。识别哪些离子在石榴石中产生哪些荧光谱线也是令人感兴趣的, 相应的工作正在进行之中。

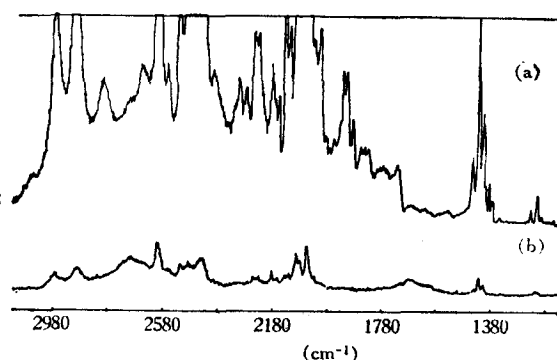


图 2 与散射谱同时记下的荧光谱 (a) 助熔剂法; (b) 提拉法

作者感谢本所四室 GGG 小组提供优质单晶, 也感谢宁太山同志在 X 射线定向上的帮助。

参 考 文 献

- [1] J. P. Hurrell, S. P. S. Porto, I. F. Chang, S. S. Mitra and R. P. Bauman, *Phys. Rev.*, **173**(1968), 851.
- [2] R. L. Wadsack, Joan L. Lewis, B. E. Argyle and R. K. Chang *Phys. Rev., B*, **3**(1971), 4342.
- [3] J. A. Koningstein and C. J. Kane-Maguire, *Can. J. Chem.*, **52**(1974), 3445.
- [4] C. D. Brandle, D. C. Miller, J. W. Nielsen, *J. Crystal Growth*, **12**(1972), 195.
- [5] G. Blasse and A. Bril, *Philips Techn. Rev.*, **31**(1970), 304.
- [6] P. Grünberg, J. A. Koningstein and L. G. Van Viter, *J. Opt. Soc. Am.*, **61**(1971), 1613.

THE RAMAN SPECTRUM OF SINGLE CRYSTAL $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

ZHANG PENG-XIANG LIU YU-LONG MO YU-JUN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The Raman spectrum of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ single crystals grown by both flux and pulling methods are measured. The different Raman phonons, are identified. Comparing with ref. [6], we get more complete results. The Raman spectrum of the two kinds of crystals grown by different methods are also compared, the phonon modes are in agreement with each other. The observed different lines are interpreted as fluorescence of contaminating rare earth ions introduced possibly during the sample preparation.