

激光 Raman 散射光谱法对 PWO 晶体结构的判定

张明荣 殷之文 李培俊 胡关钦

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

(1998 年 9 月 7 日收到; 1998 年 11 月 2 日收到修改稿)

从 PbO 和 WO₃ 混合粉末的高温熔体中生长的钨酸铅(PbWO₄)晶体有两种相似的结构见诸文献, 然而采用通常的粉末 XRD 法判定结构有一定困难. 为此, 本文在对两种结构的振动模式进行了群论分析的基础上, 采用激光散射法测定不同几何配置下的 Raman 谱, 判定了从化学计量熔体中生长的钨酸铅晶体的结构为白钨矿结构.

PACC: 6116; 7830; 8100F

1 引 言

目前对在高温熔体中生长的钨酸铅(PbWO₄, 简记为 PWO)晶体的结构存在两种看法: 一种认为属白钨矿结构^[1], 空间群为 C_{4h}⁶-I4₁/a, 单胞参数为 $a = b = 0.5416 \text{ nm}$, $c = 1.2049 \text{ nm}$, $Z = 4$, 我们称之为 I 型结构; 另一种认为是一种与白钨矿类似但不等同的结构^[2], 空间群为 D_{4h}⁴-P4/nnc, 单胞参数为 $a = b = 0.5416 \times \sqrt{2} \text{ nm}$, $c = 1.2049 \text{ nm}$, $Z = 8$, 存在 Pb, O 空位, 我们称为 I' 结构. I 型 PWO 晶体的结构是从 PbMoO₄ 晶体类推出来的, 有粉末 XRD 数据(参见 JCPDS 卡 No. 19-708), 而 I' 型结构未见粉末衍射图或数据. 文献[3]称, I' 结构与 I 型结构的粉末 X 射线衍射谱几乎相同. 我们从化学计量熔体中生长的 PWO 晶体的 X 射线粉末衍射线可按上述两种结构指标化(见表 1), 并都符合它们的消光规律, 用通常的粉末 XRD 法难以判定晶体的结构. 因此, 我们采用激光 Raman 光谱来判定 PWO 晶体的结构.

表 1 给出了我们采用严格单色化的 Cu 靶 K_{α1} 辐射, 将粉末化晶体加上内标 Si 粉后, 用 XDL-1000 型 Guinier-Hagg 相机拍摄其 XRD 照片, 然后采用计算机控制的 LS-18 型光度计和 SCAN, SCAPNI 程序读取经校正的 d 值和强度数据, 以及按上述两种结构指标化的结果.

2 PWO 晶体的 Raman 散射光谱模式的理论分析

2.1 I 型 PWO 晶体的 Raman 光谱的模式归属

I 型结构属体心四方结构, 空间群为 I4₁/a-C_{4h}⁶, 对应的点群为 C_{4h}, 其结晶学单胞中

表 1 PWO 晶体的 XRD 线的强度和面间距以及按两种结构算得的密勒指数

$d_{\text{obs}}, \text{\AA}$	(hkl) of C_{4h}^6	(hkl) of D_{4h}^4	$d_{\text{obs}}, \text{\AA}$	(hkl) of C_{4h}^6	(hkl) of D_{4h}^4
3.2562, 100.00	112	202	1.6263, 22.46	224	404
3.0116, 26.30	004	004	1.5068, 2.71	008	008
2.7313, 41.45	200	220	1.3659, 6.17	323	513
2.3939, 1.33	202	222	1.3187, 13.84	400	440
2.3764, 0.72	211	311	1.3094, 27.12	316	426
2.2046, 0.38	105	115	1.2591, 11.24	332, 413	602
2.0881, 0.83	213	313	1.2240, 9.66	404	444
2.0238, 48.39	204	224	1.2213, 13.13	420	620
1.9315, 20.58	220	400	1.1874, 10.75	228	408, 445
1.7819, 29.70	116	206	1.1504, 6.88	11 $\bar{1}0$	20 $\bar{1}0$
1.6611, 53.61	312	422	1.1320, 16.41	424	624

含 4 个 PbWO_4 , 但其物理学单胞中仅含 2 个 PbWO_4 , 共 12 个原子, 有 36 个振动自由度, 即有 36 个基本晶格振动模. 因子群分析可知 36 个基本晶格振动模的对称性分类为 $\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u$ ^[4], 扣除 3 个声学振动模($A_g + E_u$)后余下的 33 个为光学振动模, 其中 13 个具有对称中心(g)的模($3A_g + 5B_g + 5E_g$)为拉曼活性的, 8 个非中心对称的模($4A_u + 4E_u$)为红外活性的, 余下的 3 个 B_u 模是沉默模式, 即非拉曼活性的又非红外活性的. 因此, 从理论上讲, PbWO_4 晶体的振动光谱应并且只能观察到 13 条拉曼谱.

A_g, B_g 的 Raman 张量矩阵分别为

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \quad \text{和} \quad \begin{bmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

E_g 模的 Raman 张量矩阵有两个:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{bmatrix} \quad \text{和} \quad \begin{bmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{bmatrix}.$$

其散射强度分别为

$$I(A_g) = A [a(e_{1x}e_{2x} + e_{1y}e_{2y}) + be_{1z}e_{2z}]^2, \quad (1)$$

$$I(B_g) = A [c(e_{1x}e_{2z} - e_{1y}e_{2y}) + d(e_{1x}e_{2y} + e_{1z}e_{2y})]^2, \quad (2)$$

$$I(E_g) = A(e^2 + f^2) [e_{1z}e_{2x} + e_{2x}e_{1z}]^2 + (e_{1y}e_{2z} + e_{1y}e_{2x})^2. \quad (3)$$

所以在几何配置 $x(zz)y$, $y(xy)z$ 和 $x(yz)y$ 下只分别存在 A_g, B_g 和 E_g 模的谱线. 也就是说, 在上述三种几何配置下 I 型 PWO 晶体的 Raman 谱分别只有 3 条、5 条和 5 条.

2.2 I'型 PWO 晶体的 Raman 光谱的模式归属

I'型 PWO 晶体的空间群为 $D_{4h}^4\text{-P4/nnc}$, 结晶学单胞^[2,5]中含有 8 个 PbWO_4 ($Z=8$), 其物理学单胞与结晶学单胞是等同的, 单胞内原子的位置坐标列于表 2. 在不考虑 Pb, O 空位的情况下, 单胞中应有 48 个原子, 总共应有 $48 \times 3 = 144$ 个基本晶格振动模式.

表 2 I'型结构单胞中原子的位置与坐标

Wyckoff 原子 site number	位置坐标 (x, y, z)
Pb(1) 2a	(1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 3/4)
Pb(2) 2b	(1/4 1/4 1/4), (3/4 3/4 1/4)
Pb(3) 4c	(1/4 3/4 3/4), (3/4 1/4 3/4), (3/4 1/4 1/4), (1/4 3/4 1/4)
W 8f	(0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 0), (0 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 0), (0 0 1/2), (1/2 1/2 1/2)
O(1) 16k	x=0.0375 y=0.181 z=0.086
O(2) 16k	x=0.0653 y=0.095 z=0.096
	(x y z), ($\bar{x}+1/2 \bar{y}+1/2 z$), ($\bar{y}+1/2 x z$), ($y \bar{x}+1/2 z$), ($\bar{x}+1/2 y \bar{z}+1/2$), ($x \bar{y}+1/2 \bar{z}+1/2$), ($y x \bar{z}+1/2$), ($\bar{y}+1/2 \bar{x}+1/2 \bar{z}+1/2$), ($\bar{x} \bar{y} \bar{z}$), ($x+1/2 y+1/2 \bar{z}$), ($y+1/2 \bar{x} \bar{z}$), ($\bar{y} x+1/2 \bar{z}$), ($x+1/2 \bar{y} z+1/2$), ($\bar{x} y+1/2 z+1/2$), ($\bar{y} \bar{x} z+1/2$), ($y+1/2 x+1/2 z+1/2$)

我们将这 144 个振动模式按因子群进行对称性分类. 在因子群 D_{4h}^4 的对称操作 (已按类列于表 3) 作用下, I'型结构单胞中的原子的位置: (1) 不动, (2) 可只经过单纯平移复位, 但坐标反号 ($x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$), (3) 可只经过单纯平移复位, 坐标相同, (4) 不能通过单纯平移而复位. 每个位置对特征标的贡献, 在情形 (1) 和 (3) 为 3, 在情形 (2) 为 -3, 在情形 (4) 为 0. 于是可得到位置对称群在因子群 D_{4h}^4 中的可约表示, 列于表 3.

表 3 I'型结构的位置对称群在点群 D_{4h} 中的可约表示

D_{4h}^4	$\{E 0\}$	$2\{C_4 0\}$	$\{C_2 0\}$	$2\{C_2' 0\}$	$2\{C_2'' 0\}$	$\{I \tau\}$	$2\{S_4 \tau\}$	$\{\sigma_h \tau\}$	$2\{\sigma_v \tau\}$	$2\{\sigma_d \tau\}$
D_{4h}	E	$2C_4$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
2a Pb(1)	6	12	6	12	12	0	0	0	0	0
2b Pb(2)	6	12	6	12	12	0	0	0	0	0
4c Pb(3)	12	0	12	24	0	0	0	0	0	0
8f W	24	0	0	0	0	0	0	0	0	-24
16k O(1)	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16k O(2)	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注: $\tau = a/2 + b/2 + c/2$.

因子群 D_{4h}^4 与点群 D_{4h} 同构, 我们可以将表 3 中的各可约表示约化为点群 D_{4h} 的不可约表示, 得到

$$\text{Pb(1) } 2a: \Gamma = 3A_{1g} + 3A_{1u}, \quad (4)$$

$$\text{Pb(2) } 2b: \Gamma = 3A_{1g} + 3A_{1u}, \quad (5)$$

$$\text{Pb(3) } 4c: \Gamma = 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3B_{1g} + 3B_{1u}, \quad (6)$$

$$\text{W } 8f: \Gamma = 3A_{1u} + 3A_{2u} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 6E_u, \quad (7)$$

$$\text{O(1) } 16k: \Gamma = 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 6E_g + 6E_u, \quad (8)$$

$$\text{O(2) } 16k: \Gamma = 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 6E_g + 6E_u, \quad (9)$$

综上可得 144 个基本经过振动模式的对称性分类为

$$15A_{1g} + 18A_{1u} + 6A_{2g} + 9A_{2u} + 9B_{1g} + 12B_{1u} + 6B_{2g} + 9B_{2u} + 12E_g + 18E_u, \quad (10)$$

扣除 3 个声学振动模($A_{2u} + E_u$)后其余 141 个为光学振动模,其中属于 Raman 活性的共有 54 个,即 $15A_{1g} + 9B_{1g} + 6B_{2g} + 12E_g$,属于红外活性的共有 42 个,即 $8A_{2u} + 17E_u$,其余 45 个($18A_{1u} + 6A_{2g} + 9A_{2u} + 12B_{1u} + 9B_{2u}$)属于沉默模,理论上讲,扣除简并情况 I' 型 PWO 晶体应有 42 条 Raman 谱线.

对于非极性晶体而言,Raman 散射强度与入射光和散射光的偏振矢量的关系为^[6]

$$I = A \sum_{n=1}^{l_i} \left| \sum_{\alpha, \beta} e_{1\beta} P_{\beta\alpha}((i), n) e_{2\alpha} \right|^2 \dots \quad (11)$$

其中系数 A 包含了频率和温度因子等, $P_{\beta\alpha}$ 为极化率张量 P 的跃迁矩阵, $e_{1\beta}$ 和 $e_{2\alpha}$ 分别为入射光和散射光的偏振单位矢量在主轴 β 和 α 上的分量 ($\alpha, \beta = x, y, z$), l_i 为简并模的简并度.

振动模 A_{1g}, B_{1g} 和 B_{2g} 的 Raman 张量矩阵分别为

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \dots$$

振动模 E_g 的 Raman 张量矩阵有两个:

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

将各矩阵分量代入(11)式,可求得各振动模的散射强度分别为

$$I(A_{1g}) = A [a(e_{1x}e_{2x} + e_{1y}e_{2y}) + be_{1z}e_{2z}]^2, \quad (12)$$

$$I(B_{1g}) = Ac^2(e_{1x}e_{2x} - e_{1y}e_{2y})^2, \quad (13)$$

$$I(B_{2g}) = Ad^2(e_{1x}e_{2y} + e_{1y}e_{2x})^2, \quad (14)$$

$$I(E_g) = Ae^2[(e_{1x}e_{2z} + e_{1z}e_{2x})^2 + (e_{1y}e_{2z} + e_{1z}e_{2y})^2]. \quad (15)$$

在几何配置 $x(zz)y, y(xy)z$ 和 $x(yz)y$ 下只分别出现 A_{1g}, B_{2g} 和 E_g 模的谱线;在几何配置 $x(yy)z$ 下只出现 A_{1g} 和 B_{1g} 模的谱线.也就是说,若定向准确则 I' 型 PWO 晶体在几何配置 $x(zz)y, x(yy)z, y(xy)z$ 和 $x(yz)y$ 下分别可以观测到并且只可能观测到 15 条(属 A_{1g} 模), 24 条(属 A_{1g} 模和 B_{1g} 模), 6 条(属 B_{2g} 模), 12 条(属 E_g 模)谱线.

3 实验结果与讨论

根据上面对两种结构形式的 Raman 谱的模式分析,我们可以通过定向晶体在特定的几何配置下的 Raman 谱线的数目来判定我们生长的 PWO 晶体的结构是 I 型的还是 I' 型的.

3.1 实验简介

采用 a 向籽晶,以适当的工艺参数缩颈、放肩、等径生长,提拉速度和旋转速度分别

为 2 mm/h 和 25 r/min . 生长结束后以 50°C/h 的速度降温可得到尺寸约为 $\phi 30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的无色透明的单晶体. 使用丹东仪器厂制造的 JN-1 型 X 射线定向仪按 I 型结构对晶体进行定向. 经多次研磨修正后得到定向误差小于 $15'$ 的四方体, 从中切出若干块 $5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的小样品, 经细磨修正后抛光成为试验样品, 所有面的定向误差均小于 $20'$.

拉曼光谱在德国 SPEX 公司制造的 1403 型激光拉曼光谱仪上测量. 测量范围为 $40\text{--}1040 \text{ cm}^{-1}$, 步长为 2 cm^{-1} , 积分时间为 1 s . 单色仪的入射狭缝与出射狭缝的宽度均为 $150 \mu\text{m}$. 在不同配置下进行光谱测量. 入射光为 Ar^+ 激光器的 514.5 nm 激光谱线, 其偏振方向采用 $\lambda/2$ 波片改变. 激光功率为 250 mW .

3.2 结果与讨论

图 1(a), (b) 和 (c) 分别为 $x(zz)y$, $y(xy)z$ 和 $x(yz)y$ 配置下的 Raman 光谱. 室温下测得样品在 $x(zz)y$ 配置下存在两条谱线, 即 908 cm^{-1} 和 330 cm^{-1} , 在 $y(xy)z$ 配置下观测到五条谱线, 即 326 cm^{-1} , 358 cm^{-1} , 766 cm^{-1} , 58 cm^{-1} 和 78 cm^{-1} , 在配置 $x(yz)y$ 下观测到 5 条谱线, 即 754 cm^{-1} , 194 cm^{-1} , 66 cm^{-1} , 92 cm^{-1} 和 180 cm^{-1} 谱线.

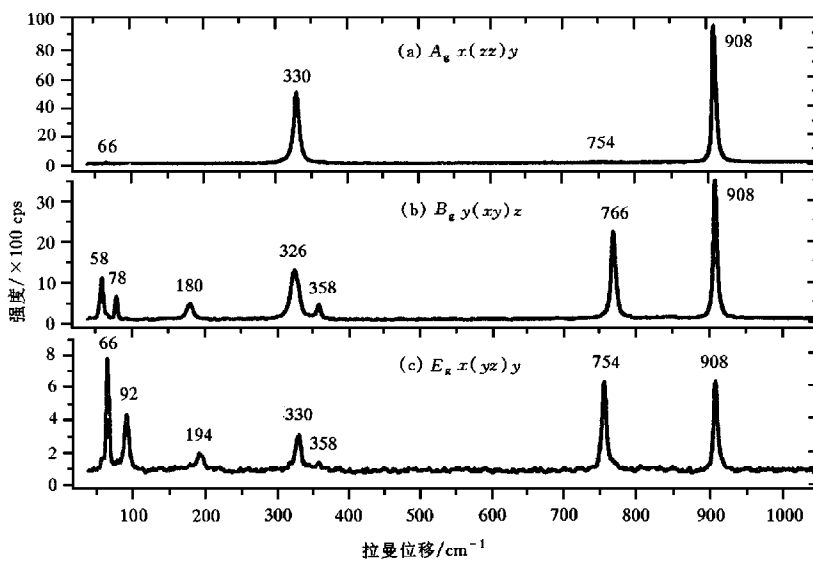


图 1 从化学计量熔体中生长的钨酸铅晶体在几何配置(a) $x(zz)y$, (b) $y(xy)z$ 和 (c) $x(yz)y$ 下的 Raman 散射光谱

若晶体为 I 型结构, 在上述三种几何配置下应分别可观测到 3 条、5 条和 5 条谱线. 由于 I' 型和 I 型结构的 z 方向相同, 只是两者的 x 和 y 方向互相错开了 45° 角^[5], 所以晶体若为 I' 型结构, 则根据 (12)—(15) 式可知, 在上述三种几何配置下应分别出现 15 条(属 A_{1g} 模)、30 条($15A_g + 9B_{1g} + 6B_{2g}$) 和 12 条(属 E_g 模) 谱线.

比较实验测定的结果和理论分析的结果, 可以判定生长的钨酸铅晶体为 I 型结构, 即白钨矿结构. 在 $x(zz)y$ 配置下只观测到两条 A_g 模 Raman 谱线, 还有一条未能观测到, 可能是由于这条谱线强度较小有关(Pb^{2+} 的外振动模). 值得注意的是在三种配置下均出

现了拉曼张量为零的谱线,如在配置 $y(xy)z$ 下出现了本应在配置 $x(yz)y$ 下才出现的谱线,较明显的是 66 和 754 cm^{-1} 两条谱线,不过强度较弱;又在配置 $y(xy)z$ 和 $x(yz)y$ 下都分别出现了在配置 $y(xy)z$ 下才出现的谱线,即 908 和 330 cm^{-1} 两条谱线,但强度较在配置 $x(yz)y$ 下弱得多.这些情况似乎不应该出现,但如果考虑到白钨矿结构, A_g 模属于拉曼张量的对角元 xx , yy 和 zz , 而 B_g 和 E_g 模属于非对角元,显然 A_g 模的拉曼散射效率比另两类模式大得多,加上入射光起偏器的误差和晶体定向以及光准直的偏差,所以不同配置下测得的谱线存在重复.

4 结 论

采用激光 Raman 散射光谱法可以对从化学计量熔体中生长的钨酸铅晶体的结构进行判定,结果为白钨矿结构.

徐力、李敏、张佳尧等也参加了晶体生长工作,王佩玲、贾迎新对粉末状 PWO 晶体进行了 X 射线测试分析,上海大学李郁测定了定向晶体的激光 Raman 散射光谱,在此深致谢意.

- [1] J. Leciejewicz, *Zeitschrift für Kristallographie*, **Bd. 12**(1965), S. 165.
- [2] M. V. Korzhik, *Proc. Inter. Conf. on Inorg. Scint. And Their Appl.* (Delft Univ. Press, 1995), 241.
- [3] M. Ishii, K. Harada, M. Kobayashi *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.* **A376**(1996), 203.
- [4] S. P. S. Porto and J. F. Scott, *Phys. Rev.*, **157**(1967), 716.
- [5] J. M. Moreau, Ph. Galez, J. P. Peigneux, M. V. Korzhik, *J. Alloys Compd.*, **238**(1996), 46.
- [6] 张光寅、蓝国祥, 晶体振动光谱(高等教育出版社, 北京, 1991), 219 [Zhang Guang-yin, Lan Guo-xiang, *Lattice Vibration Spectroscopy* (Higher Education Publishing House, Beijing, 1991), p. 219(in Chinese)].

DETERMINATION OF LEAD TUNGSTATE CRYSTALLINE STRUCTURE BY LASER RAMAN SCATTERING SPECTRA

ZHANG MING-RONG YIN ZHI-WEN LI PEI-JUN HU GUAN-QIN
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(Received 7 September 1998; revised manuscript received 2 November 1998)

ABSTRACT

Two types of structure of lead tungstate scintillating crystals grown from high-temperature melt of the mixed powders of PbO and WO_3 have been reported in the literatures. One is of space group $C_{4h}^6-I4_1/a$, i. e. the scheelite structure, and the other D_{4h}^4-P4/nnc . It is not easy to determine its exact structure by the X-ray powder diffraction technique. On the bases of measuring its Raman spectra under different geometrical configurations and analyzing its vibration modes in the two different structures by the group theory the scheelite structure of the crystals grown from a stoichiometric melt was determined in the present paper.

PACC: 6116; 7830; 8100F