

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ 晶体微结构的拉曼光谱研究

周海亮 顾庆天 张清华 刘宝安 朱丽丽 张立松 张芳 许心光 王正平 孙洵 赵显

Raman spectroscopic study on the micro-structure of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ crystals

Zhou Hai-Liang Gu Qing-Tian Zhang Qing-Hua Liu Bao-An Zhu Li-Li Zhang Li-Song Zhang Fang
Xu Xin-Guang Wang Zheng-Ping Sun Xun Zhao Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 197801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.197801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.197801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钢动静态强度计算的电子理论模型

[Electronic theoretical model of static and dynamic strength of steels](#)

物理学报.2014, 63(12): 126101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.126101>

铀的结构相变及力学性能的第一性原理计算

[First principles studies of phase transition and mechanical properties of uranium](#)

物理学报.2013, 62(17): 176104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176104>

高质量 InGaN 的等离子体辅助分子束外延生长和 In 的反常并入行为

[High-quality InGaN epilayers grown by PA-MBE and abnormal incorporation behavior of Indium into InGaN](#)

物理学报.2013, 62(8): 086101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.086101>

蛋白质晶体结构刚体优化的新方法

[A new method of rigid-body refinement for protein crystal structures](#)

物理学报.2011, 60(4): 046103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.046103>

NH₄H₂PO₄和ND₄D₂PO₄晶体微结构的拉曼光谱研究*

周海亮¹⁾²⁾³⁾ 顾庆天¹⁾²⁾ 张清华⁴⁾ 刘宝安¹⁾²⁾ 朱丽丽¹⁾²⁾ 张立松¹⁾²⁾
张芳¹⁾²⁾ 许心光¹⁾²⁾ 王正平^{1)2)†} 孙洵^{1)2)‡} 赵显¹⁾

1) (山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

2) (山东大学功能晶体材料与器件教育部重点实验室, 济南 250100)

3) (山东农业大学信息科学与工程学院, 泰安 271018)

4) (成都精密光学工程研究中心, 成都 610041)

(2015年4月1日收到; 2015年5月25日收到修改稿)

本文利用偏振拉曼光谱和第一性原理, 对磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄, ADP)和不同氘含量磷酸二氢铵DADP晶体的晶格振动模式进行了研究. 实验测得了不同几何配置、200—4000 cm⁻¹范围的偏振拉曼光谱, 分析在不同氘含量条件下921 cm⁻¹和3000 cm⁻¹附近拉曼峰的变化. 在ADP晶体中, 基于基本结构单元NH₄⁺和H₂PO₄⁻基团的振动模, 用第一性原理进行了数值模拟, 进一步明确拉曼峰与晶体中原子振动的对应关系; 通过洛伦兹拟合不同氘含量DADP晶体的拉曼光谱中2000—2600 cm⁻¹处各峰的变化讨论了DADP晶体的氘化过程, 结果表明氘化顺序是先NH₄⁺基团后H₂PO₄⁻基团, 研究结果为今后此类材料的生长和性能优化奠定了基础.

关键词: NH₄H₂PO₄和ND₄D₂PO₄, 拉曼光谱, 第一性原理, 振动模式

PACS: 78.30.Hv, 61.50.Ah, 63.20.Dj

DOI: 10.7498/aps.64.197801

1 引言

磷酸二氢铵(ADP)和氘化磷酸二氢铵(DADP)都是重要非线性光学晶体, 目前主要用于激光频率变换. 这两种晶体与KH₂PO₄(KDP)晶体结构类似^[1], 属四方晶系, 但DADP与其他几种KDP类晶体材料性能相比较, 呈现出如下特点: 电学响应速度快, 频率响应达到100 MHz; 半波电压低; 非线性系数高, 激光损伤阈值高, 有利于转换效率和能量输出的提高^[2,3]. 近年来, 我们利用部分氘化DADP晶体在室温下实现了1053 nm基频波长的非临界相位匹配四倍频输出, 转换效率达到

85%^[4]. 但在研究中也发现DADP晶体的光学均匀性较差, 这与氘(D)取代氢(H)对其结构的影响密切相关.

拉曼光谱技术作为一种重要的物质结构分析方法, 一直受到人们的广泛关注^[5,6]. DADP晶体是以离子键和共价键为主题的多键型晶体, 作为典型的铁电材料人们很早就开始采用各种手段研究这类晶体的结构等^[7-9]. Gorelik等^[10]研究了ADP和DADP晶体在不同偏振下的拉曼光谱, 认为一些拉曼峰可用于受激拉曼散射. 尽管前人已对DADP晶体做了广泛研究, 但在部分氘化DADP晶体中, D可以分别取代NH₄⁺和H₂PO₄⁻基团上的H, 关于晶体结构中两种基团的氢键上D占位率及

* 国家自然科学基金(批准号: 51323002, 51402173)、中国科学院中子物理学重点实验室(批准号: 2014BB07)和山东省杰出青年自然科学基金(批准号: JQ201218)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zpwang@sdu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: sunxun@sdu.edu.cn

晶体生长条件对其影响的研究鲜有报道. NH_4^+ 和 H_2PO_4^- 这两个基团到底谁先氧化的基础问题一直困扰着 DADP 晶体的研究, 因其直接影响到折射率、抗光伤阈值、非线性系数等宏观光学性质的变化规律. 本文利用拉曼光谱分析了 DADP 晶体拉曼光谱随氧含量的变化情况, 并利用基于密度泛函理论的第一性原理计算晶体拉曼光谱直观地了解晶体中各个原子的振动形式, 从而实现拉曼峰指认. 由此确定出氧元素在晶格结构中的替代顺序, 对于此类材料的生长和应用具有重要的参考价值.

2 实验与计算

实验样品取自传统降温方法生长的 DADP 晶体, 晶体生长溶液氧含量分别为 0%, 30%, 50%, 70%. 测试样品沿 x, y, z 轴切成尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的立方块, 六面抛光. 拉曼散射测试在室温下进行, 实验仪器采用 SPEX1403 型单色激光仪, 配备 2400 线/毫米光栅, 由 SCAMP 微型计算机控制, 光源为 300 mW, 514.5 nm 氩离子激光器, 照射在样品上的能量密度为 1.8 W/cm^2 , 拉曼光谱分辨率为 0.15 cm^{-1} , 测量范围为 $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$.

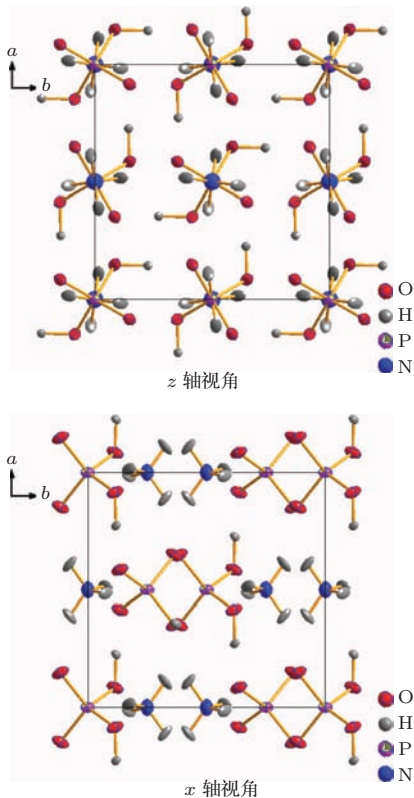


图1 (网刊彩色) ADP 晶体结构图

Fig. 1. (color online) Crystal structure of ADP.

ADP 晶体属于 D_{2d} 点群, 空间群为 $I\bar{4}2d$, 晶格常数为 $a = 0.7502$ 和 $c = 0.7546 \text{ nm}$ ^[11], 每个原胞包括两个化学式, 结构如图 1 所示.

文中 ADP 晶体拉曼光谱的理论计算选用 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包^[12] 基于密度泛函理论平面波赝势方法, WC^[13] 版本梯度校正密度近似用来优化模守恒势^[14], 截止能设为 680 eV. 采用 Monkhorst-Pack 方法对布里渊区进行积分, 对 K 点采样个数为 $2 \times 2 \times 2$ ^[15]. 采用线性响应密度泛函微扰理论计算声子模^[16], SCF 收敛阈值 $10^{-8} \text{ eV}\cdot\text{atom}^{-1}$. 选用的晶体结构^[17] 计算得到 ADP 晶体不可约表示为 $7A_1 + 8A_2 + 9B_1 + 10B_2 + 19E$. 考虑到 ADP 晶体点群为 D_{2d} , 在零波矢拉曼和红外活性模为 $7A_1(\text{R}) + 9B_1(\text{R}) + 9B_2(\text{R, IR}) + 18E(\text{R, IR})$.

3 结果与讨论

根据拉曼散射张量^[18], 选取四种偏振配置 $X(ZZ)\bar{X}$, $X(YZ)\bar{X}$, $Z(XY)\bar{Z}$, $X(YY)\bar{X}$, 分别对应 A_1 模, E 模, B_2 模和 (A_1+B_1) 模. 室温下 ADP 晶体拉曼实验结果和计算结果如图 2 所示, 并对实验和计算得到的拉曼散射光谱进行比较, 参考文献^[19, 20] 的结果, 按照不可约表示分类列于表 1 中, 部分振动频率对应的原子移动见图 3.

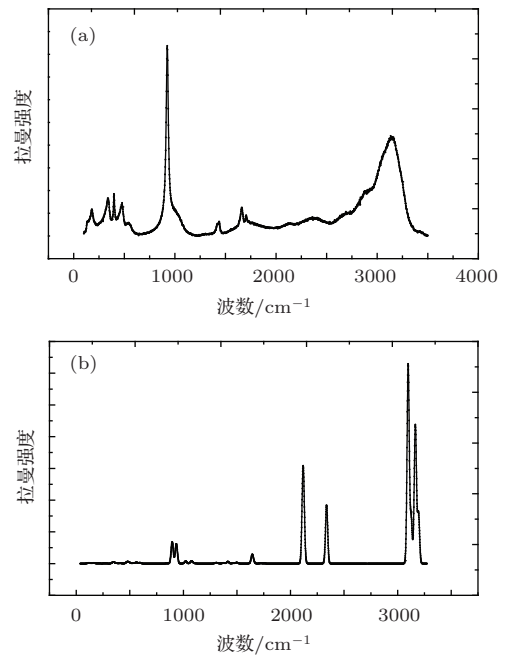


图2 ADP 晶体拉曼光谱图 (a) 为实验结果; (b) 为计算结果)

Fig. 2. Raman spectra of ADP crystal (part (a) is experimental result, part (b) is calculated result).

表1 ADP 晶体拉曼 (实验与计算) 振动频率和晶格内、外振动模式指认
Table 1. Frequencies and assignment of internal and external of lattice mode of ADP crystal.

实验拉曼频移/cm ⁻¹	计算拉曼频移/cm ⁻¹	振动模式指认
180		晶格外振动
337($\nu_2^A - P$)	341	PO ₄ 基团非对称弯曲振动和 O—H···O 弯曲振动
398($\nu_2^B - P$)	411	PO ₄ 基团对称弯曲振动和 O—H···O 弯曲振动
478	473	PO ₄ 基团反对称弯曲振动和 O—H···O 弯曲振动
535($\nu_4 - P$)	564	PO ₄ 基团对称弯曲振动, O—H···O 键弯曲振动和 NH ₄ 基团扭动
921($\nu_1 - P$)	896	PO ₄ 基团对称伸缩和 O—H···O 键伸缩振动
962	934	O—P—O 反对称伸缩振动
1050($\nu_3 - P$)	1022	PO ₄ 基团反对称伸缩和 NH ₄ 基团反对称弯曲振动
1421($\nu_4 - N$)	1415	NH ₄ 基团反对称弯曲振动
1661($\nu_2^A - N$)	1642	NH ₄ 基团对称弯曲振动和 O—H···O 键弯曲振动
1705($\nu_2^B - N$)		
2360	2337	N—H···O 键弯曲振动和 O—H···O 键弯曲振动
2695		P—O—H 反对称伸缩振动
2876		NH ₄ 基团对称弯曲振动和 O—H···O 键伸缩振动
3050($\nu_1 - N$)	3098	NH ₄ 基团对称伸缩振动和 O—H···O 键伸缩振动
3133($\nu_3 - N$)	3163	NH ₄ 基团反对称伸缩振动和 O—H···O 键伸缩振动
3230	3193	NH ₄ 基团反对称伸缩振动和 O—H···O 键伸缩振动

注: 表中 ν 表示基团特征振动频率, P 表示 H₂PO₄⁻ (D₂PO₄⁻) 的振动模, N 表示 NH₄⁺ (ND₄⁺) 的振动模, 如下同.

图4是ADP和不同氘含量DADP晶体在X(YY)X̄偏振下的拉曼光谱图, 从图中可以看到一些比较明显的拉曼峰, 分别位于343, 478, 535, 921, 1432, 1658, 2869 cm⁻¹处. 在晶体氘化程度逐渐增大时, 位于343, 478, 535 cm⁻¹处的各峰仅发生轻微的红移, 由图3中我们计算结果可知这几个频率的拉曼峰主要对应PO₄基团的弯曲振动和N—H···O, O—H···O的弯曲振动, 因此受氘化的影响较小. 位于921 cm⁻¹的拉曼峰受到的影响较大, 图3中可以看出, 它代表PO₄基团的伸缩振动, 以及O—H···O的伸缩振动. 当D取代H以后, D的进入使得O—D···O键的振动加剧, 键长变长, 间接影响到了P—O键长和键角, 从而使相应峰的强度和峰位都产生了变化. 在953 cm⁻¹附近也存在一个微弱的振动, 从计算的原子位移图可以看出它是O—P—O键的反对称伸缩振动, 振动幅度比921 cm⁻¹强, 当D取代H以后, 导致P—O键键长增大, 键角变大, 振动放大效应明显, 所以在50%和70% DADP的拉曼图中此处峰强显著增加, 峰位蓝移. 在ADP晶体拉曼光谱图中, 出现了1421

和1660 cm⁻¹两个微弱的峰, 分别对应NH₄⁺的 ν_4, ν_2 特征振动模, 在DADP的拉曼光谱中, Kasahara^[18]发现 ν_2 模出现在1148 cm⁻¹处, 由图3可知, ν_2 模对应NH₄基团对称弯曲振动和O—H···O键弯曲振动, D化以后, 两个弯曲模强度减弱, 峰位红移, 同样, 处于1421 cm⁻¹的 ν_4 模对应NH₄基团反对称弯曲振动, 受D化影响更明显, 理论上该模和 ν_2 模一同存在, 由于测试条件限制, 没有观察到该峰.

在ADP拉曼光谱中, 位于2600到3400 cm⁻¹之间有一个比较宽的峰, 通过对比图2和表1的结果可知此处应包含四个峰, 分别为2876, 3050, 3133, 3230 cm⁻¹, 如图3所示. 在DADP的光谱中出现了两个宽峰, 分别在2000到2600 cm⁻¹和2600到3400 cm⁻¹区域里. 通过对三个DADP晶体2000到2600 cm⁻¹拉曼峰进行洛伦兹拟合, 发现它们也是由四个峰组成, 分别位于2143, 2240, 2319, 2391 cm⁻¹处, 如图5. 在30% DADP拉曼光谱中, 位于2143 cm⁻¹的峰的强度很弱, 但随着D含量增加而显著增强, 其余三个2240, 2319,

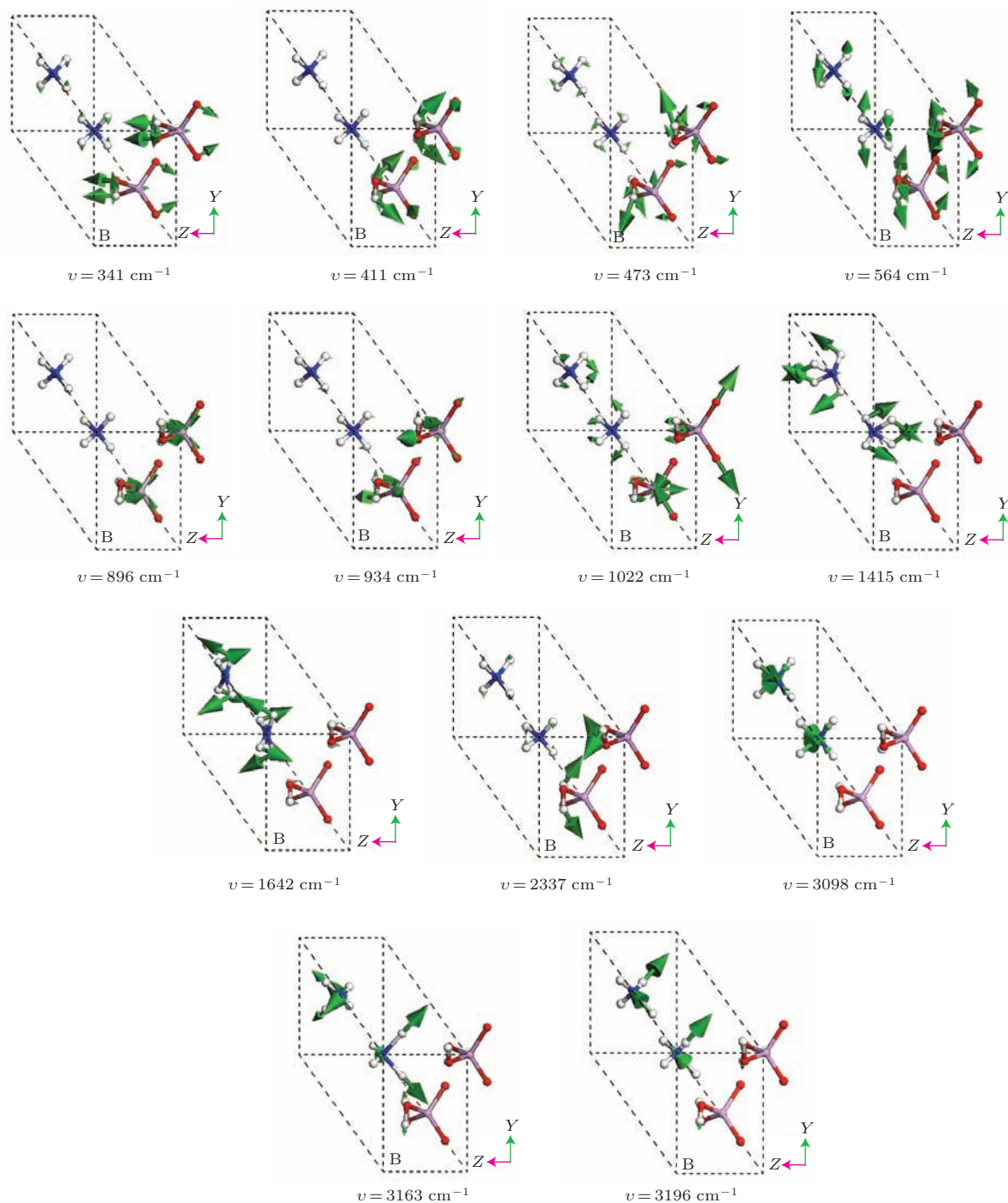


图3 (网刊彩色) 不同振动频率下 NH_4^+ 和 H_2PO_4^- 基团里原子的位移示意图 (图中 \circ 表示 H 原子, \bullet 表示 P 原子, \bullet 表示 O 原子, \bullet 表示 N 原子)

Fig. 3. (color online) The Cartesian displacements of atoms in $(\text{NH}_4)^+$ and $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ group with different frequencies (above the picture, \circ denote hydrogen atom, \bullet denote phosphorus atom, \bullet denote oxygen atom, \bullet denote ammonia atom, respectively).

2391 cm^{-1} 峰强变化不明显, 总的来看峰位变化不大, 但包络整体强度变化明显, 说明 D 直接影响了 H 的振动, D 的含量和峰强密切相关. 从微观上分析, 这四种频率对应的振动都含有 NH_4 基团伸缩振动, 因此它们因 D 的取代而同步变化, 即 2143,

2240, 2319, 2391 cm^{-1} 这四种振动应该是 2876, 3050, 3133, 3230 cm^{-1} 四种振动氘化以后的对应振动. 其中, 后三者的振动分别是两对 N—H 键参与的对称伸缩振动, 两对 N—H 键参与的反对称伸缩振动和一对 N—H 键参与的反对称伸缩振动, 第

一个振动对应两对N—H键参与的对称弯曲振动,此外,它们都还含有O—H···O键的伸缩振动,但振动的强度不同,第一振动含有的O—H···O键的伸缩振动强度要大些.因此,从图5中可以看出,在D化初期,N—H键先被D化,然后O—H···O键被D化,反映在对应振动峰的峰强上,处在2240, 2319, 2391三个峰的峰强要强于位于2143 cm⁻¹的峰,在D不断取代H的过程中,由于N—D键逐渐饱和,导致在30%和50%DADP晶体中,后三个峰峰强变化不明显,而第一个峰由于O—D···O键未饱和,结果在后期峰强不断增强.由于D取代NH₄⁺和H₂PO₄⁻基团中的H以后在拉曼图上的表现形式不同,前者体现在2000—2600 cm⁻¹各峰的峰强变化,而后者则是位于921 cm⁻¹峰随D含量变化而产生的峰位变化.因此,分析这类峰可以帮助我们了解D取代H的过程.图6为ADP和不同D含量DADP晶体体偏振拉曼光谱中,位于921 cm⁻¹处拉曼峰位随D含量的变化.从图中可以看到,在低D含量DADP(30%)晶体中,拉曼峰从921变化到919 cm⁻¹左右,几乎不变,而当D含量增大到50%

时,峰位迅速降到了911 cm⁻¹附近,在70%DADP晶体光谱中,峰位则降到了898 cm⁻¹附近,降幅明显.在不同D含量DKDP晶体的拉曼研究中,已经发现该峰的峰移与D含量成线性关系^[21].因此,在DADP生长的初期,D先取代了NH₄⁺基团中的H,然后取代了H₂PO₄⁻基团中的H,从键能角度^[22]也能验证这一结果.

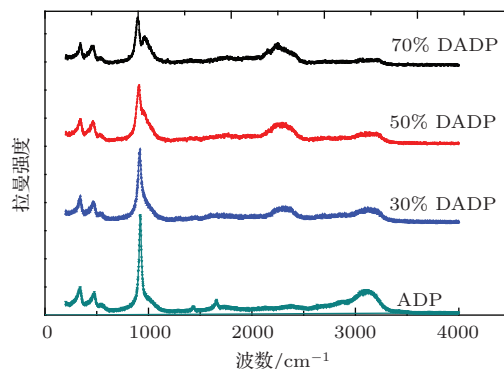


图4 (网刊彩色) ADP和DADP晶体X(Y \bar{Y}) \bar{X} 偏振拉曼光谱图

Fig. 4. (color online) Raman spectra of ADP and DADP crystals with the X(Y \bar{Y}) \bar{X} scattering geometry.

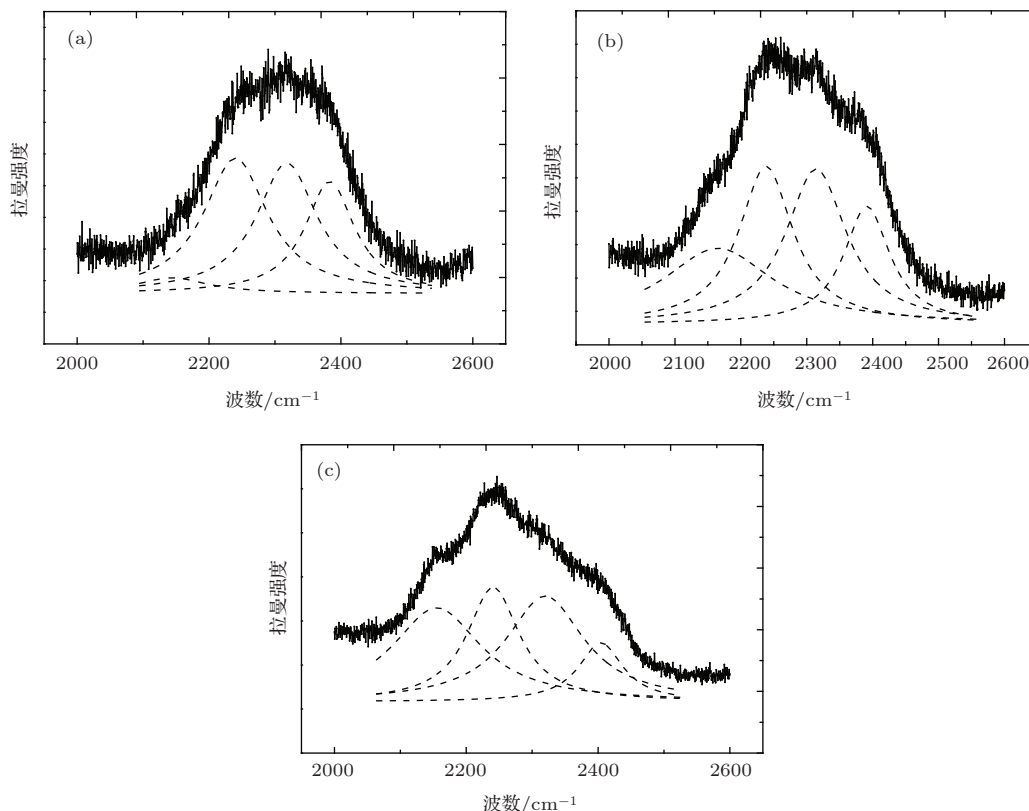


图5 图4中2000—2600 cm⁻¹区域拉曼光谱洛仑兹拟合图 (a) 30% DADP; (b) 50% DADP; (c) 70% DADP

Fig. 5. The Lorentz fitting figure of Raman spectra between 2000—2600 cm⁻¹ in Fig. 4.: (a) 30% DADP; (b) 50% DADP; (c) 70% DADP.

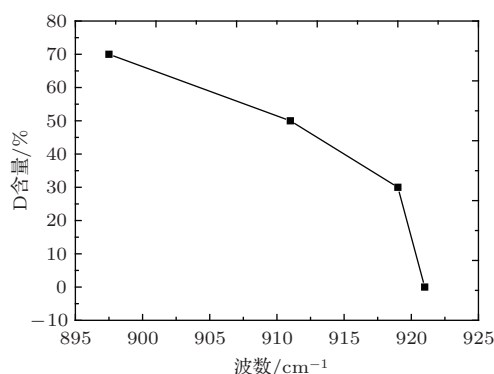


图6 DADP 晶体中PO₄基团对称振动拉曼位移与D含量关系图

Fig. 6. The dependence of the degree of deuterium and Raman shift of symmetric vibration of PO₄ group in DADP crystals.

图7是ADP和系列DADP晶体在 $X(YZ)\bar{X}$ 配置下的拉曼光谱图. 在ADP晶体中, 主要的拉曼峰出现在283, 531, 960, 1125, 1300, 以及3000 cm⁻¹附近. 在DADP的拉曼光谱中, 属于晶格外振动模的283 cm⁻¹处的峰消失, Kasahara等^[20]通过分析ADP和DADP的低频拉曼光谱, 认为此模属于NH₄⁺的自由模, 在DADP光谱中, 它们的峰位随D含量的增加而产生红移, 由于瑞利线强度比较大, 在30%DADP图中勉强能观察到, 在50%—70%DADP光谱中被瑞利线覆盖, 导致无法辨识. 其他振动峰的说明与上文相同.

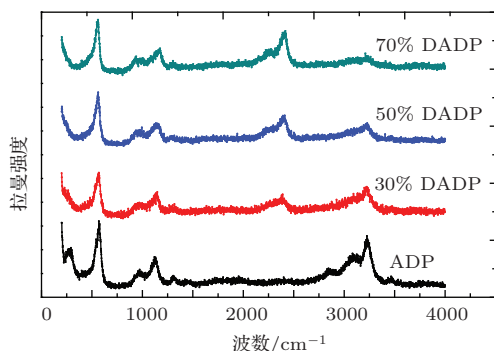


图7 (网刊彩色) ADP和DADP晶体 $X(YZ)\bar{X}$ 偏振拉曼光谱图

Fig. 7. (color online) Raman spectra of ADP and DADP crystals with the $X(YZ)\bar{X}$ scattering geometry.

图8所示为ADP和系列DADP晶体在 $X(ZZ)\bar{X}$ 配置下的拉曼光谱图. ADP晶体的光谱包含341, 921, 1658 cm⁻¹几个尖峰和3000 cm⁻¹附近的宽峰, 其中多数上文都已指认过. 在不同D含量DADP晶体的拉曼光谱中, 位于1658 cm⁻¹处的峰发生红移, 情况与图4类似, 它分裂成几个小的峰, 其原因可能是晶格内部受到晶体场作用产生

了能级分裂, 进而导致振动峰的分裂, 也可能是晶体的质量因素造成的.

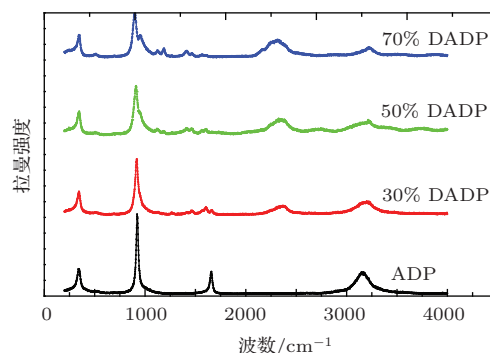


图8 (网刊彩色) ADP和DADP晶体 $X(ZZ)\bar{X}$ 偏振拉曼光谱图

Fig. 8. (color online) Raman spectra of ADP and DADP crystals with the $X(ZZ)\bar{X}$ scattering geometry.

图9是ADP和系列DADP晶体 $Z(XY)\bar{Z}$ 偏振拉曼光谱图. 在ADP晶体中可以比较明显地识别一些峰, 分别位于332, 395, 475, 921, 1417, 1701 cm⁻¹, 以及3000 cm⁻¹附近的四个峰, 这些峰在前面的偏振分析中都已介绍. 随着的D含量的增加, 一些峰发生了变化, 比较明显的有921 cm⁻¹处峰发生了分裂, 3000 cm⁻¹处的宽峰向2000—2500 cm⁻¹红移, 另外1417和1701 cm⁻¹处的两个峰随着D含量增加进一步变弱, 在图4中这两个峰也出现类似的变化.

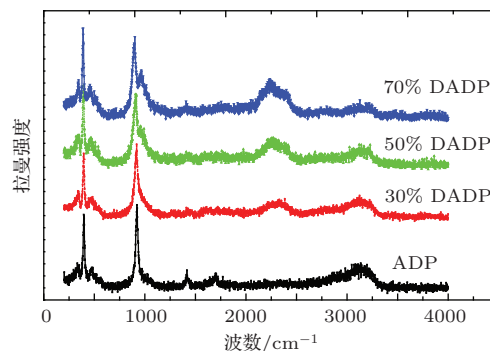


图9 (网刊彩色) ADP和DADP晶体 $Z(XY)\bar{Z}$ 偏振拉曼光谱图

Fig. 9. (color online) Raman spectra of ADP and DADP crystals with the $Z(XY)\bar{Z}$ scattering geometry.

在以上分析中, 对应于H₂PO₄⁻(D₂PO₄⁻)的特征振动模 v_1, v_2, v_4 出现在 $X(YZ)\bar{X}$ 偏振拉曼中, v_1, v_2 未出现在 $X(YZ)\bar{X}$ 中, 可以得到H₂PO₄⁻(D₂PO₄⁻)基团对称性为C₂; NH₄⁺(ND₄⁺)的特征振动模 v_1, v_2, v_4 出现在 $X(YZ)\bar{X}$ 中, v_1, v_2 未出现在 $X(YZ)\bar{X}$ 中, 因此, NH₄⁺(ND₄⁺)基团对称性为C₂. 说明在D化过程中, 基团的对称性没有变化.

4 结 论

本文利用群对称理论分析了ADP晶体的晶格振动模, 测量了ADP和不同氘含量DADP晶体在不同几何配置下、从200到4000 cm^{-1} 的偏振拉曼光谱, 主要分析了921和3000 cm^{-1} 附近拉曼峰, 以及DADP晶体拉曼光谱中位于2000—2600 cm^{-1} 区域的拉曼宽峰, 通过对宽峰的拟合研究, 利用第一性原理计算的结果, 得到各峰对应的基团振动, 结合各峰在不同D含量DADP晶体拉曼光谱中的变化, 认为在DADP晶体生长初期, D首先取代 NH_4^+ 基团中H, 然后取代 H_2PO_4^- 基团中的H, 而且在D化过程中, NH_4^+ 和 H_2PO_4^- 基团的对称性没有变化. 研究结果有助于我们了解DADP晶体生长过程中D化机理, 优化晶体激光性能, 为下一步工程应用提供重要参考信息.

参考文献

- [1] Dvořák V 1963 *physica. Status. Solidi.* **3** 2235
- [2] Rez I S 1968 *Phys. Usp.* **10** 759
- [3] Kaminskii A A, Dolbinina V V, Rhee H, Eichler H J, Ueda K, Takaichi K, Shirakawa A, Tokurakawa M, Dong J, Jaque D 2008 *Laser Phys. Lett.* **5** 532
- [4] Ji S, Wang F, Xu M, Zhu L, Xu X, Wang Z, Sun X 2013 *Opt. Lett.* **38** 1679
- [5] Zhou H L, Zhang Q H, Wang B, Xu X G, Wang Z P, Sun X, Zhang F, Zhang L S, Liu B A, Chai X X 2015 *Chin. Phys. B* **24** 044206
- [6] Liu B A, Zhou H L, Zhang Q H, Xu M X, Ji S H, Zhu L L, Zhang L S, Liu F F, Sun X, Xu X G 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 067804
- [7] Kasahara M, Tokunaga M, Tatsuzaki I 1986 *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 367
- [8] Fukami T, Akahoshi S, Hukuda K, Yagi T 1987 *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** 4388
- [9] Hadrich A, Lautie A, Mhiri T 2000 *J. Raman. Spectrosc.* **31** 587
- [10] Gorelik V S, Kaminskii A A, Melnik N N, Melnik N N, Sverbil P P, Voinov Y P, Zavaritskaya T N, and Zlobina L I 2008 *J. Russ. Laser Res.* **29** 357
- [11] Pérès N, Boukhris A, Souhassou M, Souhassou M, Gavoille G, Lecomte C 1999 *Acta. crystallogr. A* **55** 1038
- [12] Segall M D, Lindan P J, Probert, M A, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C, Probert M J 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 2717
- [13] Wu Z, Cohen R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [14] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [15] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [17] Piltz R O, McMahon M I, Nelmes R J 1991 *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **195** 241
- [18] Loudon R 1964 *Adv. Phys.* **13** 423
- [19] Lu G W, Sun X 2002 *Cryst. Res. Technol* **37** 93
- [20] Kasahara M, Tokunaga M, Tatsuzaki I 1986 *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 367
- [21] Huser T, Hollars C W, Siekhaus W J, De Yoreo J J, Suratwala T I, Land, T A 2004 *Appl. Spectrosc.* **58** 349
- [22] Pendás A M, Blanco M A, Francisco E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 184112

Raman spectroscopic study on the micro-structure of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ crystals*

Zhou Hai-Liang¹⁾²⁾³⁾ Gu Qing-Tian¹⁾²⁾ Zhang Qing-Hua⁴⁾ Liu Bao-An¹⁾²⁾ Zhu Li-Li¹⁾²⁾
 Zhang Li-Song¹⁾²⁾ Zhang Fang¹⁾²⁾ Xu Xin-Guang¹⁾²⁾ Wang Zheng-Ping^{1)2)†} Sun Xun^{1)2)‡}
 Zhao Xian¹⁾

1) (State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

2) (Key Laboratory of Functional Crystal Materials and Device (Shandong University), Ministry of Education, Jinan 250100, China)

3) (Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

4) (Chengdu Fine Optical Engineering Research Centre, Chengdu 610041, China)

(Received 1 April 2015; revised manuscript received 25 May 2015)

Abstract

In this paper, the lattice vibration modes of ammonium dihydrogen phosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) and its deuterated analog DADP are studied by using polarized Raman spectra and the first-principles calculation in the framework of the density functional theory. The vibration modes of ADP crystal, in which the basic structural units are the NH_4^+ and H_2PO_4^- groups, have been simulated by using a plane-wave pseudo potential method. Result shows that the peaks of 921 and near 3400 cm^{-1} are assigned as the vibrational H_2PO_4^- and NH_4^+ groups, respectively. In order to investigate the deuteration process, the polarized Raman spectra are obtained in different polarization configurations and recorded in the range of 200–4000 cm^{-1} , so that we can study the variation of Raman peaks at 921 and 2600–3400 cm^{-1} . For example, in the scattering geometry $X(\text{YY})\bar{X}$, with increasing degree of deuterated, the peak of 921 cm^{-1} red shifts and decreases in intensity, while the peaks ranging from 2600 to 3000 cm^{-1} decrease in intensity. Moreover, a new broadened line appears in the range of 2000–2600 cm^{-1} , and the intensity of the new line increases with the degree of deuterated, but no change occurs in the peak position. With Lorentz analysis, it can be inferred that the deuterated of NH_4^+ group is prior to that of H_2PO_4^- group. We also study the spectra for other Raman scattering geometry of these crystals, and the result shows that the site symmetries of NH_4^+ (ND_4^+) and H_2PO_4^- (D_2PO_4^-) groups are determined to be C_2 , which means that the site symmetry of the two groups in crystals have no change during the deuteration process. These results will be a foundation for optimizing the growth and property of this kind of material.

Keywords: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$, Raman spectroscopy, first-principles theory, vibrational mode

PACS: 78.30.Hv, 61.50.Ah, 63.20.Dj

DOI: 10.7498/aps.64.197801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51323002, 51402173), the NPL, CAEP (Grant No. 2014BB07), and the Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholar of Shandong Province, China (Grant No. JQ201218).

† Corresponding author. E-mail: zpwang@sdu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: sunxun@sdu.edu.cn