

LiB₃O₅ 单晶的偏振喇曼散射谱 *

蒋毅坚 王 越 曾令祉

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

刘玉龙

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1994 年 12 月 9 日收到)

在室温下测量了 LiB₃O₅ 单晶的各种振动类的偏振喇曼散射谱. 利用因子群分析和变温测量等方法以及 BO₃, BO₄ 基团振动谱带的结果, 对振动模进行了初步指认. 根据 LO-TO 劈裂的实验结果, 计算出该晶体的静态介电系数和各极化模的有效电荷.

PACC: 7830; 4265; 3220F

1 引言

LiB₃O₅(LBO) 晶体是我国学者首先研制出的非线性光学晶体^[1]. 其透光范围宽达 0.16—3.5 μm; 损伤阈值极高, 为 25 GW/cm²(1.064 μm, 0.1 ns); 角度半宽度大, 离散角小; 有效倍频系数约为 KDP 的 3 倍; 机械和化学性能好, 硬度适中, 不潮解^[2,3]. 这些优点决定了 LBO 晶体在近红外、可见光及紫外波段高功率脉冲激光的倍频、和频、参量振荡和放大器以及腔内倍频器件等应用中有广阔的前景.

按照阴离子基团理论^[4], 非线性光学晶体的二倍频系数与晶体内部离子基团的结构密切相关. 因此, 深入研究 LiB₃O₅ 晶体的结构及基团运动规律对于认识该晶体特性的微观机理, 开发新的硼酸盐系非线性光学晶体具有重要意义. 赵书清等通过 X 射线衍射测定了 LiB₃O₅ 晶体的结构^[2]. Shang 等记录了 LBO 晶体的红外吸收谱和偏振喇曼散射谱, 讨论了硼酸盐非线性光学性质与 B—O 伸缩振动频率间的关系^[5]. Xiong 等在室温和液氮温度下测量了 LBO 晶体的红外反射谱和喇曼散射谱, 提出了 (B₃O₆)³⁻ 环与 BO₄ 基团结合的内振动模型, 并在此基础上对振动模进行了指认^[6]. 我们在室温下测量了 LiB₃O₅ 晶体各种振动类所有纵横模的偏振喇曼散射谱; 利用因子群分析、变温测量等方法, 按照 BO₃, BO₄ 基团的内振动模型, 对振动模进行了初步指认; 根据 LO-TO 劈裂的实验结果, 计算出该晶体的静态介电系数和各极化模的有效电荷.

* 北京市科技新星计划资助的课题.

2 晶体结构与简正模分析

LiB_3O_5 晶体具有空间群为 $C_{2v}^9-Pna2_1$ 的对称性, 每个原胞内含有 4 个化学式单元, 全部原子排列在一般位置上^[2]. 该晶体共有 105 支光学振动模, 按 C_{2v} 点群不可约表示分类为: $\Gamma = 26A_1 + 27A_2 + 26B_1 + 26B_2$ ^[6]. 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散射张量为

$$\begin{array}{cccc} \left[\begin{array}{c} a \\ a \\ c \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} d \\ d \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} e \\ e \\ f \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} f \\ f \end{array} \right] \\ A_1(z) & A_2 & B_1(x) & B_2(y) \end{array}$$

对于属于正交晶系的压电晶体, 极化模的频率和喇曼散射强度依赖于波矢的大小和方向. 当声子波矢平行于晶体主平面时, 可以得到纯横模; 当波矢平行于晶体主轴时才能得到纯纵模.

LiB_3O_5 晶体中, 阴离子基团 $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ 沿 c 轴构成连续的螺旋结构, 阳离子 Li^+ 位于螺旋空隙中, 各个螺旋又通过硼氧桥键相互连接构成整个晶体^[2]. 由文献[2, 5, 6]中的结构示意图可以看出, $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ 硼氧基团由两个三配位的 BO_3 基团和一个四配位的 BO_4 基团构成, 成为一个非对称的、非平面的硼氧环. 因此, 该晶体的内振动既可按 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 硼氧环与 BO_4 基团的振动模来指认^[6], 又可按 BO_3 基团与 BO_4 基团的振动模来划分^[7-9]. 本文中采用后一种模型.

处于自由状态的 BO_4 基团形成正四面体, 具有 T_d 点群的对称性. 其 4 支简正振动模 $A_1 + E + 2F_2$ 分别为: 对称伸缩振动, $\nu_1(A_1) = 545 \text{ cm}^{-1}$; 弯曲振动, $\nu_2(E) = 372 \text{ cm}^{-1}$; 反对称伸缩振动, $\nu_3(F_2) = 900 \text{ cm}^{-1}$; 四面体畸变振动, $\nu_4(F_2) = 1100 \text{ cm}^{-1}$ ^[9-11]. 处于自由状态的 BO_3 基团形成平面正三角形, 具有 D_{3h} 点群对称性. 其 4 种简正振动模 $A'_1 + A'_2 + 2E'$ 分别为: 对称伸缩振动, $\nu_1(A'_1) = 930 \text{ cm}^{-1}$; 面外弯曲振动, $\nu_2(A''_2) = 740 \text{ cm}^{-1}$; 反对称伸缩振动, $\nu_3(E') = 1300 \text{ cm}^{-1}$; 面内弯曲振动, $\nu_4(E') = 650 \text{ cm}^{-1}$ ^[7, 11-13]. 由于在 LiB_3O_5 晶体中 BO_3 和 BO_4 基团都位于 C_1 点群对称的位置上, 按照因子群分析的理论^[14], 它们的振动模均匀地分布于 A_1, A_2, B_1 和 B_2 4 个不可约表示中, 结果如表 1 所示.

表 1 BO_3, BO_4 基团内振动模相关表

BO_4			BO_3		
分子对称 T_d	位置对称 C_1	因子群 C_{2v}	分子对称 D_{3h}	位置对称 C_1	因子群 C_{2v}
A_1	A	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	A'_1	A	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
E	$2A$	$2(A_1 + A_2 + B_1 + B_2)$	A''_2	A	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
F_2	$3A$	$3(A_1 + A_2 + B_1 + B_2)$	E'	$2A$	$2(A_1 + A_2 + B_1 + B_2)$

3 实验

LiB₃O₅单晶是北京人工晶体研究所用助熔剂方法生长的^[2]. 晶体经切割、定向、抛光后加工成 $X \times Y \times Z = 5.8 \text{ mm} \times 5.9 \text{ mm} \times 5.4 \text{ mm}$ 的平行六面体块状样品, 三对表平面分别平行于晶体的光学主平面, 方向偏差小于 $10'$.

喇曼散射实验是在 JY U1000 型喇曼光谱仪上进行的, 以 A 237 型氩离子激光器的 488.0 或 514.5 nm 线作激发光源, 输出功率为 300 mW, 扫描范围为 50—1600 cm⁻¹, 步长为 1 或 2 cm⁻¹, 有效光谱狭缝宽度约为 2 cm⁻¹.

由于 LiB₃O₅ 晶体初级晶胞内包含的原子较多, 特采用多种散射几何配置记录同一不可约表示的振动谱, 然后分析对照以求得较完整的结果. 实验所示几何配置如表 2 所示, 其中 $X(YY)X + \Delta Z$ 等表示近前向散射, 光路设计与文献[15, 16]报道的类似.

表 2 喇曼散射实验几何配置

几何配置	振动模	几何配置	振动模
$X(ZZ)Y$	$A_1(\text{TO})$	$Y(XZ)\bar{Y}$	$B_1(\text{TO})$
$X(YY)\bar{X}$	$A_1(\text{TO})$	$Z(YZ)X$	$B_2(\text{TO})$
$Y(XX)\bar{Y}$	$A_1(\text{TO})$	$X(YZ)\bar{X}$	$B_2(\text{TO})$
$X(YX)Z$	A_2	$X(YY)X + \Delta Z$	$A_1(\text{LO})$
$Z(XY)\bar{Z}$	A_2	$Y(ZX)Y + \Delta X$	$B_1(\text{LO})$
$Z(XZ)Y$	$B_1(\text{TO})$	$X(ZY)X + \Delta Y$	$B_2(\text{LO})$

4 结果与讨论

从实验得到的偏振喇曼散射谱按不可约表示分别示于图 1 至图 4 中. 可以看出, 共记录到 $26A_1 + 28A_2 + 26B_1 + 26B_2$ 支振动模, 与群论分析的数目和文献[5, 6]的结果基本相符. 在喇曼散射谱的高波数区, 有若干宽而弱的谱线, 其峰位无法准确确定. 这些谱线可能是非谐性引起的泛音模和组合模.

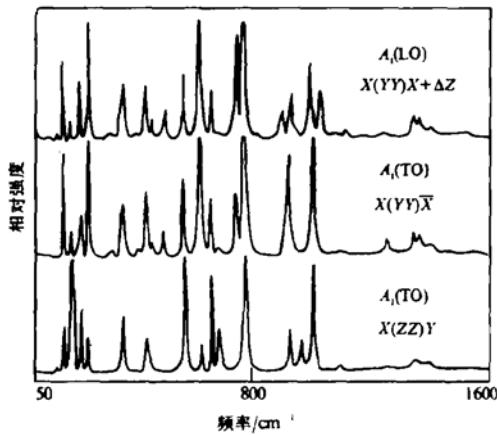


图 1 A_1 模的偏振喇曼散射谱

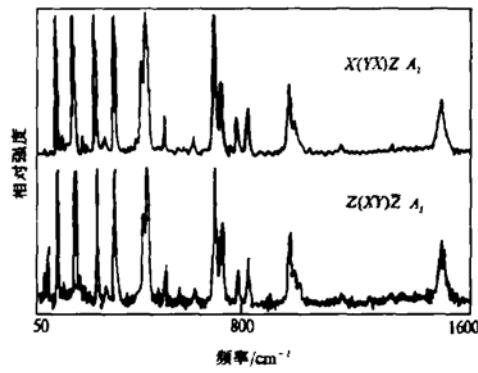


图 2 A_2 模的偏振喇曼散射谱

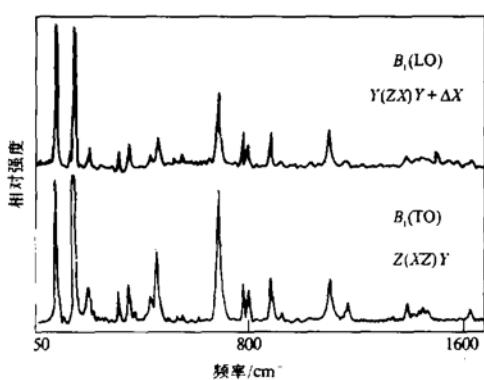
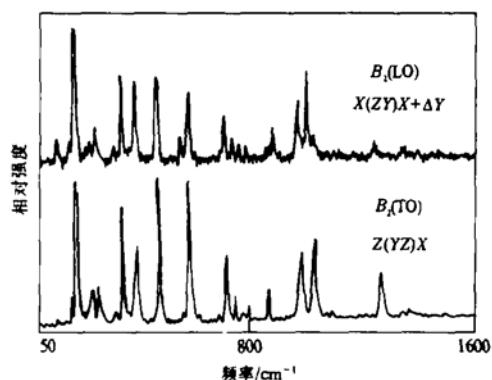
图3 B_1 模的偏振喇曼散射谱图4 B_2 模的偏振喇曼散射谱

表3列出各振动模的频率、强度及其初步分类指认的结果。通常，对晶格振动进行分类和指认应参考以下几条规律：1)外振动频率一般小于内振动频率，外振动频率随温度变化比内振动频率随温度变化大；2)借助于结构相似的晶体及分子基团的频率及因子群分析的结果；3)伸缩振动比弯曲振动频率高，面内弯曲比面外弯曲振动频率高；4)对称振动的散射强度大于反对称振动的散射强度^[17,6]。我们在300至800 K的温度范围内测量了LiB₃O₅晶体各极化模的喇曼散射谱，其中部分结果如图5所示，详细结果将在以后讨论。通过实验发现：550 cm⁻¹以前的谱线的频率随着温度升高降低约6—20 cm⁻¹，比550 cm⁻¹(含550 cm⁻¹)以后的谱线频率随温度变化要大得多。考虑到BO₄基团弯曲振动频率 $\nu_2(E)$ 为372 cm⁻¹左右，同时按照表1的要求，我们把328—396 cm⁻¹之间的谱线指认为BO₄基团的弯曲振动，而把550 cm⁻¹以下的其它谱线(不含550 cm⁻¹)划分为LiB₃O₅晶体的外振动模。这里外振动模指的是BO₃基团和BO₄基团的转动和它们彼此间的相对运动以及它们与Li之间的相对运动。550 cm⁻¹处的谱线在X(ZZ)Y几何配置下很强，而在其它几何配置下则很弱，表现出很强的偏振特性，具有对称振动的特点^[6]。考

虑到BO₄基团的 $\nu_1(A_1) = 545 \text{ cm}^{-1}$ ^[9-11]和 A_1 在C_{2v}点群中对应的不可约表示的数目，该谱线对应BO₄基团的对称伸缩振动，BO₃基团的面内弯曲振动频率 $\nu_4(E')$ 约为650 cm⁻¹^[7,11-13]。根据因子群分析的结果，在LiB₃O₅晶体中应对应4A₁+4A₂+4B₁+4B₂支振动模。为此，将574至706 cm⁻¹之间的谱线指认为BO₃基团的面内弯曲振动谱。其它谱线的指认和划分也都是根据上述几条原则以及BO₃，BO₄基团的振动频率^[9-13]进行的，这里不再赘述。

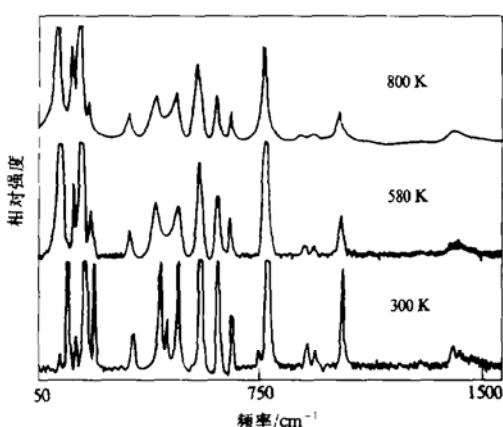
图5 $A_1(TO)$ 模喇曼散射谱随温度的变化(Y(XX)Y配置)

表 3 LiB₃O₅ 晶体喇曼散射频率及模式指认(单位: cm⁻¹)

<i>A₁</i> 模		<i>A₂</i> 模		<i>B₁</i> 模		<i>B₂</i> 模		指 认
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	
		66 w						
		72 w						
110 vw	114 vw	116 m	110 s	110 s	110 vw	112 w		
134 m	136 m	134 vw	132 vw	138 vw				
162 s	162 w		160 vw	162 w	152 w	152 w		
		178 s	174 m	176 m	172 s	174 s		
					180 m	180 m	外振动	
194 m	194 m	206 vw						
220 w	224 m	220 vw	222 w	226 w	226 w	228 w		
		252 m			246 w	246 w		
		286 vw						
304 vw	314 vw	322 m			310 vw	316 vw		
340 m	346 m		328 w	332 w	336 m	338 m	BO ₄ 弯曲振动	
			362 w	364 w				
396 vw	398 vw		380 vw	380 vw	386 m	388 m		
422 w	422 m	422 w					外振动	
444 vw	444 w	438 m	438 w	440 w				
484 w	486 w		460 w	464 w	470 m	470 m		
		502 w	504 vw	520 vw				
			534 vw	534 vw				
550 s	550 m	550 vw	550 vw	550 w	548 vw	550 w	BO ₄ 对称伸缩振动	
					574 m	580 m		
606 w	606 s	606 vw	608 vw	644 vw	606 vw	606 vw	BO ₃ 面内弯曲振动	
648 m	650 m	648 vw						
668 m	670 vw	680 m	674 m	676 m	674 vw	674 vw		
		702 w			706 m	708 w		
730 m	740 m	736 vw	728 vw	736 vw	736 w	738 w	BO ₃ 面外弯曲振动	
762 s	764 s	762 w	764 w	764 w	764 vw	764 vw		
		804 w	780 w	780 w	782 w	786 vw		
			854 w	856 w	856 w	882 w	BO ₄ 对称伸缩振动	
884 vw	892 w		896 vw	896 vw				
912 m	922 m	922 vw						
952 w	990 m	952 w	954 vw	994 vw			BO ₃ 对称伸缩振动	
		972 w			972 m	972 m		
998 m	1022 m	1018 vw			986 w	1004 m		
					1022 m	1026 w	BO ₄ 四面体畸变	
1084 vw	1112 vw		1062 w	1062 w	1082 vw	1240 w		
		1136 vw	1124 w	1124 vw				
1242 vw	1242 vw				1260 w	1290 vw		
1344 w	1344 w	1320 vw	1336 w	1336 w	1338 vw	1342 w	BO ₃ 对称伸缩振动	
1366 w	1366 w				1364 vw	1400 vw		
1398 vw	1398 vw		1390 w	1442 w				
		1500 w	1558 w	1558 vw				

注:s 表示强,m 表示中,w 表示弱,vw 表示很弱.

应当指出,表3中振动谱的指认是很近似的,特别是 BO_3 和 BO_4 基团的内振动谱不大可能有明确的分界。在 LiB_3O_5 晶体中, BO_3 基团中一个O原子与 BO_4 基团共有,另一个O原子与旁边的 BO_3 基团共有;每一个 BO_4 基团除与同一 $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ 基团中的 BO_3 基团共用O原子外,还与另一个 $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ 基团中的 BO_3 基团共用一个O原子。两种基团的振动是互相影响的,其振动谱线可能会重叠或交叉。更确切的识别有待于正则振动分析及理论计算给出。

表3中还列出 A_1 , B_1 和 B_2 不可约表示纵横模劈裂的信息。利用LST关系^[18-20]和514.5 nm 波长下折射率的数据($n_x = 1.5817$, $n_y = 1.6099$, $n_z = 1.6248$),我们计算出 LiB_3O_5 晶体的静态介电常数,即 $\epsilon_x(0) = 4.57$, $\epsilon_y(0) = 5.06$, $\epsilon_z(0) = 4.43$,比Xu等的理

表4 LiB_3O_5 晶体各极化模的有效电荷($\text{F}^{1/2}\text{m/s} \cdot 10^{-6}$)

A_1		B_1		B_2	
ω/cm^{-1}	有效电荷	ω/cm^{-1}	有效电荷	ω/cm^{-1}	有效电荷
110	0.625	110	0	110	0.466
134	0.432	132	0.860	152	0
162	0	160	0.496	172	0.576
194	0	174	0.473	180	0
220	0.845	222	0.799	226	0.655
304	1.564	328	1.040	246	0
340	1.030	362	0.732	310	1.350
396	0.676	380	0	336	0.697
422	0	438	0.964	386	0.800
444	0	460	1.314	470	0
484	0.801	504	2.454	548	1.140
550	0	534	0	574	1.780
606	0	550	0	606	0
646	1.497	608	3.510	674	0
668	0.960	674	0.636	706	1.316
730	2.163	728	1.555	736	1.334
762	0.956	764	0	764	0
884	3.163	780	0	782	2.048
912	3.049	854	1.011	856	5.121
952	4.696	896	0	972	0
998	1.514	954	4.234	986	5.270
1084	2.687	1062	0	1022	2.072
1242	0	1124	0	1082	9.162
1344	0	1336	0	1260	1.685
1366	0	1390	5.574	1338	1.210
1398	0	1558	0	1364	2.526

论计算结果高出近一倍^[21].此外,利用 LO-TO 劈裂的结果,还可计算出各极化模的有效电荷,结果列于表 4 中.与红外反射谱的结果对比^[6],定性上基本符合,定量上还需进一步研究.可以看出,LiB₃O₅ 晶体中,某些内振动的纵横模劈裂和有效电荷较大,反映了该晶体中存在较大的静电场效应,键电荷的分布发生了非对称偏移.

图 4 中在 1558 cm⁻¹处清晰地记录到 B₂ 模的一条新谱线,这是 LiB₃O₅ 晶体中最高频率的 B—O 伸缩振动.根据 Shang 等人的观点^[5],它反映了两个三配位的硼氧基团间的 B—O—B 桥键中,电子非局域化的程度较高,这是导致该晶体非线性光学系数较大的重要原因之一.

张光寅、蓝国祥先生为我们提供了宝贵的资料,在此表示衷心的感谢.

- [1] C. T. Chen *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**(1989), 616.
- [2] 赵书清、张红武、黄朝恩、刘有臣、刘威、郝志武、苏珍珍,人工晶体, **18**(1989), 9.
- [3] J. Y. Huang, Y. R. Shen, C. T. Chen and B. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 15.
- [4] C. T. Chen, *Sci. Sin.*, **22**(1979), 759.
- [5] Q. Y. Shang, B. S. Hudson, C. Huang, *Spectrochim. Acta*, **A47**(1991), 291.
- [6] G. S. Xiong *et al.*, *J. Raman Spectr.*, **24**(1993), 785.
- [7] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, M. A. Karakassides and G. D. Chryssikos, *J. Non-Cryst. Solids*, **126**(1990), 52.
- [8] T. W. Bril, *Phil. Res. Rep.*, Suppl. **30**(1976), 1.
- [9] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides and G. D. Chryssikos, *Phys. Chem. Glasses*, **30**(1989), 229.
- [10] A. M. Heyns, K. J. Range and M. Wildenauer, *Spectrochim. Acta*, **A46**(1990), 1621.
- [11] G. L. Paul and W. Taylor, *J. Phys. C*, **5**(1982), 1753.
- [12] W. C. Steele, J. C. Decius, *J. Chem. Phys.*, **25**(1956), 1184.
- [13] S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*(McGraw-Hill, New York, 1972).
- [14] 张光寅、蓝国祥,晶格振动光谱学(北京:高等教育出版社,1991).
- [15] Y. Tominaga, T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, **39**(1975), 746.
- [16] M. S. Jang, M. Takashige, S. Kojima and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, **52**(1983), 1025.
- [17] 张光寅、杨延勇、吴柏昌,光学学报, **5**(1985), 548.
- [18] T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**(1961), 1298.
- [19] 蒋毅坚、廖理凡、陈纲、金鹰,物理学报, **41**(1992), 2008.
- [20] R. Claus, L. Merten, J. Brandmuller, *Springer Tracts Mod. Phys.*, **75**(1975), 60.
- [21] Y. N. Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 5471.

THE POLARIZED RAMAN SPECTRA FOR SINGLE CRYSTAL LiB_3O_5

JANG YI-JIAN WANG YUE ZENG LING-ZHI

(*Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022*)

LIU YU-LONG

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 9 December 1994)

ABSTRACT

Polarized Raman spectra of all four symmetry species in single crystal LiB_3O_5 have been measured at room and high temperature. The vibrational modes are classified by the method factor group analysis and the internal vibration bands are tentatively assigned to vibrations of BO_3 triangle and BO_4 tetrahedron. Based upon the experimental results of LO-TO splitting, the effective charges of polar modes and the static dielectric constants are calculated.

PACC: 7830; 4265; 3220F