

碱金属阳离子对 $[B_3O_7]$ 型非线性光学晶体 结晶习性的影响*

王迪[†] 张德明 张季 王小飞 张庆礼 万松明 殷绍唐

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031)

(2012年12月23日收到; 2013年4月16日收到修改稿)

本文利用高温拉曼光谱技术和从头计算的方法, 研究了 LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 晶体高温熔融体的结构, 分析了碱金属阳离子对熔体结构的影响, 以及熔体结构的差异与 LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 晶体结晶习性的联系. 结果表明: LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 晶体高温熔融体中的结构基团主要为 B_3O_7 和 B_3O_6 两种不同类型的硼氧六元环; 环内 B_3O_4 四面体的数量影响了六元环呼吸振动峰的拉曼频率, 随 B_3O_4 四面体数量的增加六元环呼吸振动峰向低频移动; LiB_3O_5 晶体高温熔融体中, B_3O_4 四面体含量相对较多; 然而, 离子半径相对较大的 Cs^+ 离子却阻碍了熔体中 B_3O_4 四面体的形成, 造成 CsB_3O_5 晶体高温熔融体中 B_3O_4/B_3O_6 比值的降低. 结合 LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 晶体生长动力学过程的分析 (Wang D, Wan S M et al. 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 5239), 阳离子的不同导致高温熔体中 B_3O_4 四面体数量的差异, 被认为是影响 LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 晶体结晶习性的重要因素, 有效降低高温熔体中 B_3O_4 四面体的数量, 将是实现 LiB_3O_5 晶体生长的关键条件.

关键词: 硼酸盐晶体, 熔体结构, 拉曼光谱, 结晶习性

PACS: 42.70.Mp, 61.20.-p, 78.30.-j, 81.10.Fq

DOI: 10.7498/aps.62.154203

1 引言

硼酸盐 (Borates) 晶体具有丰富的结构类型, 宽的透光范围, 高的光损伤阈值, 较好的热稳定性和化学稳定性等一系列优良的物理化学性能, 长期处于新型无机非线性光学晶体材料研究的热点^[1]. LiB_3O_5 (LBO) 和 CsB_3O_5 (CBO) 是目前在硼酸盐化合物中发现的, 性能优秀的紫外光区非线性光学晶体^[2,3]. 两种晶体基本功能基团是 B_3O_7 六元环基团 (O 代表连接两个 B 原子之间的桥氧), 特殊的平面六元环结构形成局域化的共轭 π 轨道, 使得晶体具有大的倍频系数; 六元环内四配位的硼原子又能够部分弥补共轭 π 轨道在 z 方向倍频系数的不足, 增大晶体能隙, 提高晶体的紫外吸收截止边. 因此, LBO 和 CBO 晶体不仅展示出高的非线性倍频系数, 同时具有优良的紫外透光性能和非常高的光

损伤阈值.

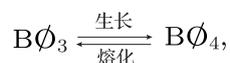
LBO 和 CBO 晶体同属 $[B_3O_7]$ 型硼酸盐化合物^[4]. 它们具有相似的晶体结构, 相同的化学计量比, 然而两种晶体的结晶习性截然不同. LBO 晶体为非同成份熔融化合物, 只能通过高温助熔剂方法实现 LBO 晶体的生长, 常用助熔剂体系为 B_2O_3 或是 MoO_3 ^[5-8]; 而 CBO 晶体为同成份熔融化合物, 利用高温熔体降温的方法可以直接生长出 CBO 晶体^[9], 但是由于硼酸盐熔体固有的高黏稠度和 Cs_2O 原料高温挥发性, 制约了大尺寸、高质量 CBO 晶体的生长. 因此, 开展 LBO 和 CBO 晶体生长中基础科学问题的研究, 不仅对于理解晶体生长过程, 而且对指导高质量晶体生长工艺的设计, 都具有重要的学术意义和应用价值.

大量研究表明, 熔体结构、晶体结构、固熔界面附近 (晶体生长边界层) 的动力学过程是影响晶体结晶习性的重要因素^[10,11]. 在硼酸盐晶体生长

* 国家自然科学基金 (批准号: 50932005, 51102239, 90922003, 51172236) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wangdiean@gmail.com

机理前期研究^[12-14]中我们发现,无论是利用 B_2O_3 自助熔剂生长的LBO晶体,还是高温熔体直接生长的CBO晶体,在晶体生长边界层内的硼原子经历了相似的动力学过程,即是由三配位的硼原子转变为四配位的硼原子



硼氧四配位的形成和破坏与LBO和CBO晶体的生长与熔化密切相关,并且晶面中 $B\text{O}_4$ 四面体的面密度决定了晶面显露程度^[12].这些研究结果的初步揭示了LBO和CBO晶体微观的生长过程,解释了晶体宏观的生长习性.

为进一步理解LBO和CBO晶体结晶习性的差异,认识碱金属阳离子对于 $[B_3O_7]$ 型非线性光学晶体结晶习性的影响,本文利用高温拉曼光谱技术和从头计算的方法,研究了LBO和CBO晶体、高温熔融体的拉曼光谱、微观结构特点,分析了碱金属阳离子对熔体结构的影响,以及熔体结构差异与LBO和CBO晶体结晶习性的联系.

2 实验与计算方法介绍

2.1 光谱实验

利用Jobin Y'von公司U1000型高分辨拉曼光谱仪测量晶体、高温熔体的拉曼光谱.该光谱仪由激光光源、共聚焦显微镜系统、光栅单色器和高分辨探测器系统组成.其中激光光源输出波长532 nm,脉冲频率10 kHz,脉冲持续功率为30 kW,平均输出功率0.6 W.测量光路采用背散射式,激光由共焦显微镜聚焦到测量样品的表面或内部,共焦收集系统能够有效的屏蔽环境杂散光的干扰,保证焦点处拉曼信号能够通过采集系统被探测器捕获.

实验所用LBO和CBO晶体切成 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 112\text{ mm}$ 的立方小块,置于自行设计的微型晶体生长炉内,实现高温熔融体拉曼光谱的原位采集.该生长炉恒温精度 2°C ,最高加热温度 1150°C .实验中按照预先设定的自动升温程序将LBO或CBO晶体(熔点分别为 $834 \pm 4^\circ\text{C}$ 和 $842 \pm 2^\circ\text{C}$)缓慢加热直至完全熔化,恒温保持30 min后使高温熔体稳定,光谱采集时间6 s.由于高温黑体辐射的影响,拉曼信号可分辨的最高测量温度约 900°C .

2.2 计算方法

从头计算工作主要包括两部分:晶体拉曼光

谱计算和熔体拉曼光谱计算.由于晶体相与液相的物理模型不同,我们分别采用不同的从头计算软件包完成各项工作.对于LBO和CBO晶体,使用Quantum-ESPRESSO软件包^[15]对建立的布拉维单胞模型进行结构优化后,采用密度泛函微扰理论,广义梯度近似(GGA),PBE泛函计算晶格布里渊区内 Γ 点处的声子频率.平面波截断能量收敛为80 Ryd,采用 $4 \times 4 \times 4$ 的 K 点抽样在布里渊区内进行倒易空间积分.自洽精度每个原子能量收敛值为 1×10^{-7} eV.

使用Gaussian 03量子化学软件包,采用Hartree-Fock(HF)的理论计算方法,取基质为6-31G(d)计算不同构型的硼氧分子基团的拉曼光谱.

3 LBO和CBO晶体的结构、因子群分析

3.1 晶体结构分析

LBO与CBO晶体同属于 $[B_3O_7]$ 型硼酸盐化合物,基本的结构单元是由一个 $B\text{O}_4$ 四面体和两个 $B\text{O}_3$ 三角形组成的 $B_3\text{O}_7$ 六元环基团.Koenig和Hoppe等^[16]于1978年测定了LBO单晶结构,结果表明LBO晶体属于正交晶系,空间群为 $Pna2_1$,晶格常数 $a = 0.84473\text{ nm}$, $b = 0.73788\text{ nm}$, $c = 0.51395\text{ nm}$, $z = 4$.LBO晶体中每个 $B_3\text{O}_7$ 环中的 $B\text{O}_4$ 四面体与邻近环的 $B\text{O}_3$ 三角形以共用氧原子的方式相互连接,沿 z 轴方向组成 $B_3\text{O}_7$ 齿形链状结构(图1(a)).各链之间同样通过 $B\text{O}_4$ 四面体中桥氧连接形成三维网络框架,Li离子位于硼氧框架之中(图1(b)).CBO晶体结构和LBO相似,空间群为 $P2_12_12_1$,晶格常数 $a = 0.6213\text{ nm}$, $b = 0.8521\text{ nm}$, $c = 0.9170\text{ nm}$, $z = 4$,但是 $B_3\text{O}_7$ 链沿 a 轴方向延伸.

对比两种晶体结构发现:1) LBO和CBO晶体结构中所有氧原子均为桥氧;2) $B\text{O}_4$ 四面体是三维框架结构中的链接点,连接 $B_3\text{O}_7$ 成长链,链与链之间再形成三维框架结构;3) $B_3\text{O}_7$ 齿形链中相邻环两面夹角约为 81° ,与碱金属阳离子的类型无关;4) 每4条 $B_3\text{O}_7$ 链沿延伸方向围成一个立体管状结构,碱金属阳离子处于其中,并且CBO中硼氧管的尺寸较大,而LBO较小(图1(b)).

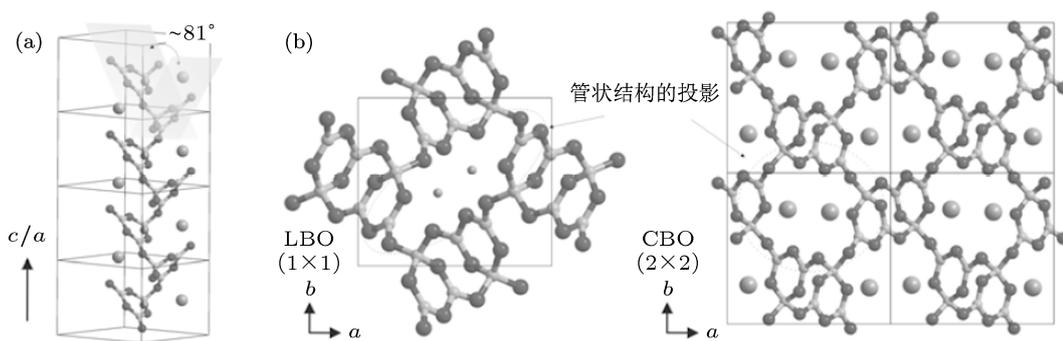


图1 LBO 和 CBO 晶体中 B_3O_6 齿形链 (a), 以及晶格在 B_3O_6 链延伸方向上的投影图 (b)

3.2 因子群分析

LBO 和 CBO 晶胞均为初基晶胞, 所有原子占据乌克夫 $4a$ 位置, 每个单胞包含 4 个分子, 所以有 108 个晶格振动模式. 首先利用因子群分析方法 [17] 对两种晶体的振动模式进行对称性分类, 利用下式计算所有不可约表示的 n_j 值:

$$n_j = \frac{1}{g} \sum_{\{R|\tau_R\}} \chi^m(R)(\pm 1 + 2 \cos \theta_R) U_{\{R|\tau_R\}} \quad (1)$$

两种晶体所属空间群在布里渊区 Γ 点处的不可约表示, 以及晶体在对称操作的作用下原胞中不动的原子数目 $U_{\{R|\tau_R\}}$ 和 $(\pm 1 + 2 \cos \theta_R)$ 的数值都列于表 1 中. 将表 1 中的数据代入 (2) 式中求得两种晶体振动模式的对称性分类为

$$\text{LBO: } \Gamma_{\text{vib}} = 26A_1(\text{R, IR}) + 27A_2(\text{R}) + 26B_1(\text{R, IR}) + 26B_2(\text{R, IR}),$$

$$\text{CBO: } \Gamma_{\text{vib}} = 27A(\text{R}) + 26B_1(\text{R, IR}) + 26B_2(\text{R, IR}) + 26B_3(\text{R, IR}).$$

除去三个声学模后, 其余的 105 个振动模式均为拉曼活性.

表 1 点群 C_{2v} 与 D_{2v} 的对称操作, 及其作用晶体后的 U 和 $\pm 1 + 2 \cos \theta_R$ 的值

C_{2v}	E	C_2	σ_y	σ_x
$U_{\{R \tau_R\}}$	36	0	0	0
$\pm 1 + 2 \cos \theta_R$	3	-1	1	1
D_{2v}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
$U_{\{R \tau_R\}}$	36	0	0	0
$\pm 1 + 2 \cos \theta_R$	3	-1	-1	-1

4 晶体拉曼光谱的实验与计算分析

背散射配置条件下测量 LBO 和 CBO 晶体室

温拉曼光谱 (图 2 实线). 由于硼氧键具有较强的共价键特征, 基团内部原子的键合力要比基团间的键合力大得多, 因此硼酸盐化合物表现出较强的基团效应. LBO 和 CBO 晶体拉曼光谱中振动峰主要归属于 B_3O_6 六元环的振动, 最强拉曼峰均位于 762 cm^{-1} 附近. Xiong 等 [18] 和 Wang 等 [19] 分别研究了 LBO 和 CBO 晶体不同几何配置条件下室温拉曼光谱, 从实验上证明 762 cm^{-1} 处拉曼峰归属于晶体 A 对称振动模.

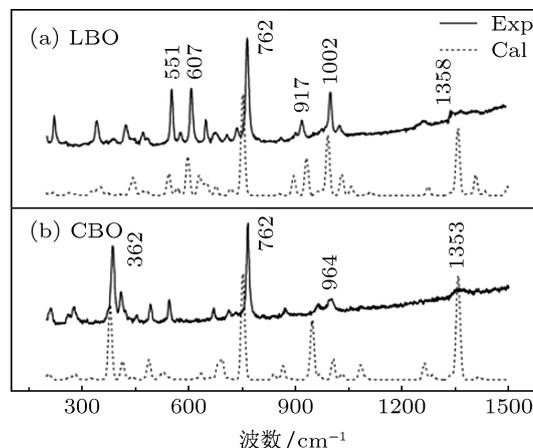


图 2 LBO 和 CBO 晶体实验拉曼光谱和理论计算光谱

为获得振动峰与基团振动模式的关系, 理论计算了 LBO 和 CBO 两种晶体的拉曼光谱 (图 2 虚线), 得到对称性分类及其对应的基团振动模式. 表 2 中列出 LBO 和 CBO 晶体几个重要拉曼峰频率计算值与实验值、对称分类及其基团振动模式. 可以发现计算频率与实验测量频率能够较好的符合. LBO 和 CBO 晶体计算谱中最强峰均位于 752 cm^{-1} 处, 该值与实验值 762 cm^{-1} 接近, 原子受力分析表明该峰由晶体内部 B_3O_6 六元环的呼吸振动引起. 另外, LBO 晶体计算振动峰 543 cm^{-1} , 与实验光谱

551 cm^{-1} 相对应, 为 B_3O_7 六元环内 BO_4 四面体的对称伸缩振动峰, 该振动峰在 CBO 晶体光谱中位于 544 cm^{-1} 附近. 由此可见对于 LBO 和 CBO 晶

体, 结构中相同硼氧基团的相同振动模式, 拉曼峰的频率接近, 并没有因阳离子不同而改变, 拉曼光谱表现出较强的基团效应.

表 2 LBO 和 CBO 晶体拉曼峰的振动模式指认, 及实验值与计算值对比

晶体	对称类型	拉曼频率实验值/ cm^{-1}	拉曼频率计算值/ cm^{-1}	简正振动模近似描述
LBO	A_1	551	543	$\text{BO}_4 \nu_s (A_1)$
		607	597	$\text{B}_3\text{O}_6 \delta_{\text{ring}} (A'_1)$
		762	752	$\text{B}_3\text{O}_6 \nu_{\text{ring}} (A'_1)$
		917	913	$\text{BO}_4 \nu_{\text{as}} (F_2)$
		1002	991	$\text{B}_3\text{O}_6 \nu_{\text{ring}} (E)$
		1358	1358	$\text{B}_3\text{O}_6 \nu_{\text{B-O}} (E)$
CBO	A	382	379	$\text{B}_3\text{O}_6 \delta (E)$
	B_2	544	541	$\text{BO}_4 \nu_s (A_1)$
	A	642	635	$\text{B}_3\text{O}_6 \delta_{\text{ring}} (A'_1)$
		762	752	$\text{B}_3\text{O}_6 \nu_{\text{ring}} (A'_1)$
		964	948	$\text{BO}_4 \nu_{\text{as}} (F_2)$
		1353	1359	$\text{B}_3\text{O}_6 \nu_{\text{B-O}} (E)$

5 高温熔融体拉曼光谱实验与计算分析

5.1 高温熔融体实验拉曼光谱

将 LBO 或 CBO 晶体分别置于微型生长炉中的 Pt 坩埚内, 升温至 900 $^{\circ}\text{C}$, 待晶体完全熔化后缓慢降温至熔点附近, 获得清澈透明无晶体析出的高温熔体, 该熔体放置 30 min 后测量其拉曼光谱, 结果如图 3 所示. 可以看出两种熔体拉曼光谱结构相似, 谱图大致分为三个区域: 1) 400—500 cm^{-1} ; 2) 650—800 cm^{-1} ; 3) 1200—1600 cm^{-1} . 其中 1) 和 3) 分别对应于硼酸盐化合物中 BO_3 三角形和 BO_4 四面体的振动, 该区域振动峰相互叠加、组成复杂^[20,21]. 650—800 cm^{-1} 区域内拉曼峰与晶体 766 cm^{-1} 处特征峰位置接近, 为硼氧六元环的特征振动峰^[22].

在 LBO 和 CBO 晶体变温拉曼光谱^[12,13] 中发现: 随加热温度的升高, 晶体中硼氧键变长、键强减弱, 造成 B_3O_7 六元环 766 cm^{-1} 处振动峰的红移; 当晶体熔化时, 结构中部分 B_3O_7 六元环遭破坏, 并转变为熔体中的 B_3O_6 六元环 (由三个 BO_3 三角形组成), 造成熔体中六元环振动峰的蓝移. 因此, 我们认为 LBO 和 CBO 晶体高温熔融体 760 cm^{-1} 附近拉曼峰 (见图 3), 可能归属于两种不

同类型六元环的振动, 即是与晶体结构基团相似的含一个 BO_4 四面体的 B_3O_7 六元环, 以及不包含 BO_4 四面体的 B_3O_6 六元环. 另一方面, 与 CBO 晶体熔融体相比, LBO 晶体熔融体 760 cm^{-1} 振动峰在低频处具有不对称的峰肩, 峰的宽度相对较大, 这表明两熔体中结构基团的组成具有差异.

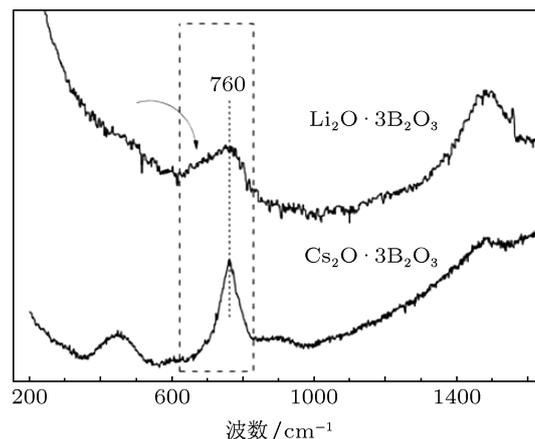


图 3 LBO 和 CBO 晶体高温熔融体的拉曼光谱

5.2 硼氧分子基团计算拉曼光谱

根据熔体实验光谱的分析, 构建两种硼氧六元环分子模型. 模型中环外端基氧原子加 H 原子, 硼氧四面体附近放置 Li^+ 离子平衡局域电荷 (碱

金属阳离子对硼氧基团拉曼振动峰频率的影响较小, 而轻元素 Li 则可以有效的降低计算量), 采用 HF/6-31 G(d) 方法优化分子结构, 优化后的结构如图 4 所示. 在此结构基础上, 计算分子拉曼振动频率, 所得计算值乘以频率修正因子 0.8982^[23]. 去除 H 原子振动峰后的计算光谱如图 5 所示.

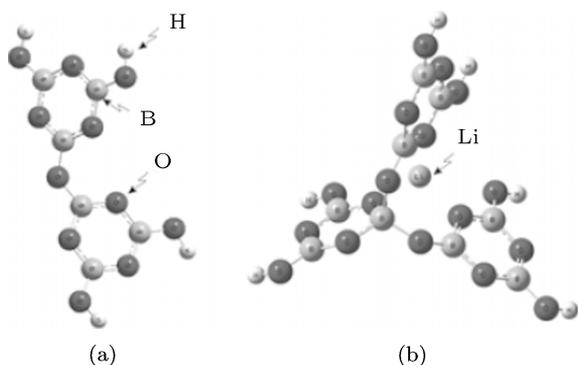


图 4 两种硼氧六元环组成的分子模型, HF/6-31 G(d) 方法优化后的结构. (a) 两个 B_3O_6 六元环共氧连接; (b) 一个 B_3O_7 六元环与两个 B_3O_6 六元环共氧连接

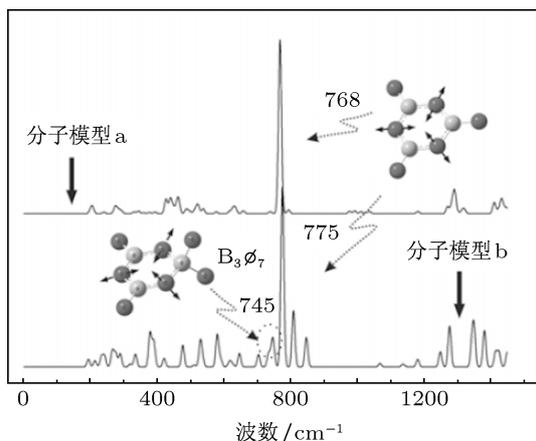


图 5 分子模型的计算拉曼光谱

可以发现优化后的分子具有和晶体内部相似的螺旋结构, Li^+ 离子稳定处于四面体附近. 其中分子 a 最强的拉曼峰位于 768 cm^{-1} , 分子 b 最强的拉曼峰位于 775 cm^{-1} , 此峰与高温熔体实验光谱 760 cm^{-1} 附近拉曼峰接近, 根据原子受力可知它们同属于分子中 B_3O_6 六元环的呼吸振动. 在分子 b 的光谱中, B_3O_7 六元环的呼吸振动峰位于 745 cm^{-1} 附近. 该频率较 B_3O_6 的呼吸振动峰低约 30 cm^{-1} 波数, 峰强较弱, 这表明六元环内 BO_4 四面体的增加使得六元环的呼吸峰向低频移动, 强度减弱.

根据对计算结果的分析, 我们认为 LBO 熔体

760 cm^{-1} 振动峰低频不对称的峰肩 (见图 3), 是由一些频率略小于 760 cm^{-1} 的拉曼峰相互重叠引起的. 它们的存在表明 LBO 熔体内的硼氧六元环中多具有 BO_4 四面体, 熔体中 B_3O_7 六元环的数量相对较多. 与之相比, CBO 熔体 760 cm^{-1} 处振动峰对称性好, 说明该熔体中 B_3O_6 六元环的数量相对较多.

6 晶体生长习性讨论

在 LBO 和 CBO 晶体中, 碱金属氧化物与氧化硼的比例均为 1:3, 它们基本结构基元为 B_3O_7 六元环, 但是碱金属离子类型的不同, 导致两者具有性截然不同的生长习性. 以上通过对晶体和高温熔体拉曼光谱的分析, 已经证明 LBO 和 CBO 高温熔体中的硼氧基团具有和晶体相似的六元环结构; 高温熔体中可能包含两种不同类型的六元环, 它们分别为含有一个 BO_4 四面体的 B_3O_7 六元环和不含 BO_4 四面体的 B_3O_6 六元环; 不同的碱金属阳离子使得两种六元环在熔体中数量略有差异, LBO 晶体熔体中 B_3O_7 的数量相对较多, CBO 熔体中具有较多的 B_3O_6 六元环. Chryssikos 等^[24] 利用空间位阻理论解释了硼酸盐玻璃中相似的趋势, 认为离子半径相对较大的 Cs^+ 离子倾向于聚集在含有非桥氧 $[B-O^-]$ 键附近, 而不是带负电的 BO_4 四面体周围; 而离子半径较小的 Li^+ 离子更容易进入硼氧框架的间隙中, 在 BO_4 四面体附近平衡局域电荷. 因此当碱金属氧化物摩尔百分量相同的情况下, $Cs_2O \cdot xB_2O_3$ 熔体与 $Li_2O \cdot xB_2O_3$ 熔体 (注: $x < 25\text{ mol}\%$) 相比前者具有更多非桥氧的 $[B-O^-]$ 键, 而后者具有更多的四配位硼原子.

由于 LBO 和 CBO 晶体的生长具有相似的分子动力学过程^[12-14], 在晶体生长边界层内, 生长母液 (高温熔体或是高温溶液) 中 B_3O_6 六元环之间通过形成硼氧四面体相互连接, 组成与晶体结构相似的 B_3O_7 结构基团, 如图 6 所示. 由此可见 LBO 和 CBO 晶体生长的本质是三配位硼原子逐渐向四配位硼原子转变的过程.

假设高温熔体中 BO_4 四面体含量较高, 在结晶过程中将会形成更多的 BO_4 四面体, 因此, 所得到的晶体应具有高 BO_4/BO_3 比率. LBO 晶体的高温熔体中, B_3O_7 六元环的数量相对较多, 该六元环中 BO_4/BO_3 比率为 1:2, 熔体的结晶过程将进一步提高 BO_4/BO_3 的比率, 因此在 $Li_2O \cdot 3B_2O_3$ 高温熔体中只能结晶出 $Li_2B_4O_7$ 晶体 (结构中 BO_4/BO_3

比率为 1:1), 而不是 LiB_3O_5 晶体. 相反, 在 CBO 晶体熔融中 B_3O_7 六元环的数量相对较少, B_3O_6 六元环数量相对较多, 熔体中 $\text{B}_3\text{O}_4/\text{B}_3\text{O}_3$ 比率较低, 因此 $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 高温熔体降温可以实现 CBO 晶体的生长. 另一方面, 在利用助熔剂生长 LBO 晶体时, 助熔剂 B_2O_3 和 MoO_3 的加入均能够破坏高温熔体中 B_3O_4 四面体结构,^[12,25] 减小 $\text{B}_3\text{O}_4/\text{B}_3\text{O}_3$ 的比率, 进而实现高温溶液中 LBO 晶体生长. 由此可见, 有效降低高温熔体中 B_3O_4 的数量, 将是实现 LBO 晶体生长的关键条件.

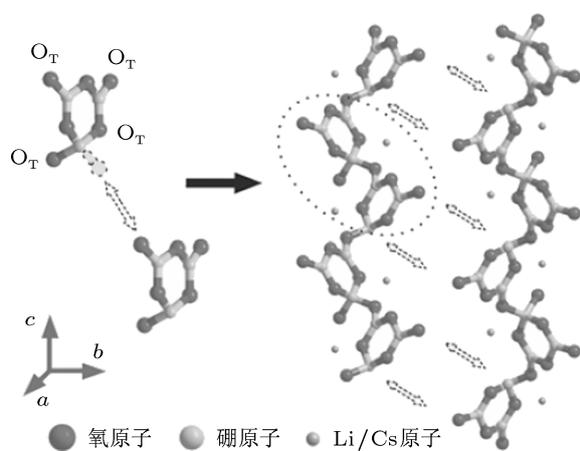


图 6 LBO 和 CBO 晶体生长的分子动力学过程

7 结论

利用拉曼光谱测试技术和从头计算方法, 研究

了两种重要的非线性光学晶体 LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 的高温熔融体结构特征, 讨论了阳离子对熔体结构的影响, 以及高温熔体结构对 LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 晶体结晶习性的影响. 实验与理论计算结果表明: LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 晶体高温熔融体的主要拉曼振动峰位于 760 cm^{-1} 附近, 该峰与晶体 762 cm^{-1} 处特征峰接近, 同为硼氧六元环的振动, 说明熔体和晶体具有相似的结构基团; 然而, 高温熔体中可能包含两种不同类型的六元环, 它们分别为含有一个 B_3O_4 四面体的 B_3O_7 六元环和不含 B_3O_4 四面体的 B_3O_6 六元环. 六元环的呼吸振动峰随环内 B_3O_4 四面体的出现向低频移动, LBO 熔体 760 cm^{-1} 拉曼峰低频处不对称的峰肩, 说明该熔体内 B_3O_7 六元环数量相对较多. 与 Li^+ 离子相比, 半径较大的 Cs^+ 离子不利于熔体中 B_3O_4 四面体结构的形成, 因此造成高温熔体中 B_3O_7 六元环数量较少, B_3O_6 六元环数量相对较多. 由于 LBO 和 CBO 晶体生长的本质是三配位硼原子逐渐向四配位硼原子转变的过程, 较高的 $\text{B}_3\text{O}_4/\text{B}_3\text{O}_3$ 比率不利于结晶过程中形成 $[\text{B}_3\text{O}_7]$ 型晶体相. 因此, 碱金属阳离子的不同导致高温熔体中 B_3O_4 四面体数量的差异, 被认为是影响 LiB_3O_5 和 CsB_3O_5 晶体结晶习性的重要因素, 有效降低高温熔体中 B_3O_4 四面体的数量, 将是实现 LBO 晶体生长的关键条件.

衷心感谢中国科学院理化技术研究所提供测试用晶体, 感谢上海大学上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室在拉曼光谱测试中的帮助, 中国科学院合肥研究院物质科学计算中心在理论计算工作中支持.

- [1] Chen C T 2001 *Journal of Synthetic Crystals* **30** 36 (in Chinese) [陈创天 2001 人工晶体学报 **30** 36]
- [2] Nikogosyan D N 1994 *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **58** 181
- [3] Wu Y C, Fu P Z, Wang J X, Xu Z Y, Zhang L, Kong Y F, Chen C T 1997 *Opt. Lett.* **22** 1840
- [4] Wu Y C 2001 *Journal of Synthetic Crystals* **30** 43 (in Chinese) [吴以成 2001 人工晶体学报 **30** 43]
- [5] Shumov D P, Nenov A T, Nihtianova D D 1996 *J. Cryst. Growth* **169** 519
- [6] Kima H G, Kang J K, Lee S H, Chung S J 1998 *J. Cryst. Growth* **187** 455
- [7] Parfeniuk C, Samarasekera I V, Weinberg F 1996 *J. Cryst. Growth* **158** 514
- [8] Parfeniuk C, Samarasekera I V, Weinberg F, Edel J, Fjeldsted K, Lent B 1996 *J. Cryst. Growth* **158** 523
- [9] Wu Y C, Sasaki T, Nakai S, Yokotani A, Tang H, Chen C T 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2614
- [10] Zhou W P, Wan S M, Yin S T, Zhang Q L, You J L, Wang Y Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 570 (in Chinese) [周文平, 万松明, 殷绍唐, 张庆礼, 尤静林, 王媛媛 2009 物理学报 **58** 570]
- [11] Elwell D, Scheel H J 2011 *Crystal Growth from High-Temperature Solutions* (Digital Version) (London: Academic Press INC) p16
- [12] Wang D, Wan S M, Yin S T, Zhang Q L, You J L, Zhang G C, Fu P Z 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 5239
- [13] Hou M, You J L, Simon P, Zhang G C, Wan S M, Wang Y Y, Ji Z F, Wang L H, Fu P Z, Wu Y C, Yin S T 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 3030
- [14] Wan S M, Zhang X, Zhao S J, Zhang Q L, You J L, Lu L, Fu P Z, Wu Y C, Yin S T 2007 *Cryst. Growth Des.* **8** 412
- [15] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, Fabris S, Fratesi G, Gironcoli S D, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch R M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [16] Koenig H, Hoppe R 1978 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439** 71

- [17] Zhang G Y, Lan G X, Wang Y F 2001 *Lattice Vibration Spectroscopy* (Second Edition) (Beijing: Higher Education Press) p79 (in Chinese)
[张光寅, 蓝国祥, 王玉芳 2001 晶格振动光谱学 (第2版) (北京: 高等教育出版社) 第79页]
- [18] Xiong G S, Lan G X, Wang H F, Huang C E 1993 *J. Raman Spectrosc.* **24** 785
- [19] Wang Y F, Liu J J, Hu S F, Lan G X, Fu P Z, Wang Z X 1999 *J. Raman Spectrosc.* **30** 519
- [20] Meera B N, Ramakrishna J 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **159** 1
- [21] Galeener F L, Lucovsky G, Mikkelsen Jr J C 1980 *Phys. Rev. B* **22** 3983
- [22] Osipov A A, Osipova L M 2009 *Glass Phys. Chem.* **35** 132
- [23] Irikura K K, Johnson R D, Kacker R N 2005 *J. Phys. Chem.* **109** 8430
- [24] Chryssikos G D, Kamitsos E I, Karakassides M A 1990 *Phys. Chem. Glasses* **31** 109
- [25] Wang D, Zhang J, Zhang D M, Wan S M, Zhang Q L, Sun D L, Yin S T 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 356

The influence of alkali metal ions on crystallization habits of nonlinear optical crystal containing $[B_3O_7]$ groups*

Wang Di[†] Zhang De-Ming Zhang Ji Wang Xiao-Fei Zhang Qin-Li
Wan Song-Ming Yin Shao-Tang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 23 December 2012; revised manuscript received 16 April 2013)

Abstract

LiB_3O_5 and CsB_3O_5 are two excellent nonlinear optical borate crystals containing $[B_3O_7]$ groups. With a difference of alkali metal ions in structure, LiB_3O_5 and CsB_3O_5 exhibit different crystallization habits. The former is an incongruent compound, which cannot crystallize from its melt; however, the latter is a congruent compound obtained by cooling its melt directly. In this work, using Raman spectroscopy and ab initio calculation, the structures of LiB_3O_5 and CsB_3O_5 melts have been investigated, and then the influence of alkali metal ions on melt structures is discussed, finally, the relationship between crystallization habits of LiB_3O_5 and CsB_3O_5 and their melts is proposed. Results suggest that the boron oxide species of LiB_3O_5 and CsB_3O_5 melts are in the form of six-membered rings B_3O_7 and B_3O_6 (O represents a bridging oxygen); Raman frequency of the symmetric breathing vibration of six-membered rings shifts to low frequency with the addition of B_3O_4 tetrahedrons in rings; the relatively large amount of B_3O_4 tetrahedrons is found in LiB_3O_5 melts. However, Cs^+ ions with larger ion radius hinder the formation of B_3O_4 tetrahedrons, and then reduce the B_3O_4/B_3O_7 ratio of the melt. Finally, considering the growth mechanism of LiB_3O_5 and CsB_3O_5 crystals (Wang D, Wan S M et al. 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 5239), we propose that the amount of B_3O_4 tetrahedrons in melts, which is influenced by alkali metal ions, determines LiB_3O_5 and CsB_3O_5 crystallization habits, therefore, and suggest the reduction of B_3O_4 tetrahedrons in melts is an effective way to crystallize LiB_3O_5 .

Keywords: borate crystals, melt structures, Raman spectroscopy, crystallization habit

PACS: 42.70.Mp, 61.20.-p, 78.30.-j, 81.10.Fq

DOI: 10.7498/aps.62.154203

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50932005, 51102239, 90922003, 51172236).

[†] Corresponding author. E-mail: wangdiean@gmail.com