

四硼酸锂单晶的非弹性光散射

李丽霞 张晓阳 李翠平 王继扬

(山东大学环境工程系, 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

关键词: 四硼酸锂单晶, 简谐振动, 拉曼光谱

四硼酸锂作为表面声波装置的元素^[1,2], 锂离子的超导体^[3]及热致发光的剂量计^[4]引起人们越来越大的兴趣. 关于它的结构已有报导^[5]. Weir^[6]等研究了硼酸盐系列晶体的红外吸收谱. 本文报导了四硼酸锂在各种几何配置下的偏振拉曼光谱. 分析了四配位 BO_4 四面体和三配位 BO_3 三角形的内振动. 实验证明由于四硼酸锂单晶 $xLi_2O \cdot B_2O_3$ 中 $x > 0.33$, 使 $805cm^{-1}$ 的环 B-O 伸缩振动完全消失, 代之而起的是 $780cm^{-1}$ 伸缩振动占优势. 这是碱金属和碱土金属硼酸盐的区别之一. 由于三配位 BO_3 三角形中二个桥氧参与了较强的 P_r 交叠, 使环上 B-O 键序增加, 键长缩短, 环 B-O 伸缩振动频率增高. 由于电子离域作用, 晶体具有非线性光学特性, 但从 B-O 伸缩振动频率可以判断, 其非线性光学特性不很强.

1 实验

晶体用熔盐法生长, 样品沿 (100), (010), (001) 方向加工成平面六面体, 每个通光表面经光学抛光备用. 拉曼光谱在 SPEX1403 拉曼光谱仪上收集. SP2020-05 氩离子激光器的 $514.5nm$ 谱线作激发光源. 输出功率为 200mW.

2 结果与讨论

硼酸锂单晶 ($Li_2B_4O_7$) 是由 Li_2O 和 B_2O_3 形成的压电晶体. 其中阴离子由 BO_4 四面体和 BO_3 三角形构成的环状络离子. 不同配比的 Li_2O 和 B_2O_3 可以获得不同结构的硼酸锂. Li_2O 和 B_2O_3 的比例为 1:2-1:3.5 均可得到四硼酸锂单晶. 其阴离子由二个非平面六元环构成. 环端四个氧原子与另四个 B_4O_7 相连, 形成网络结构. 锂离子位于沿三次轴的通道上, 三次轴方向表现出的低电阻率就是锂离子的热扩散所引起的.

四硼酸锂晶体空间群为 $I4_1cd$, 点群为 $4mm$, 晶胞参数为 $a=9.477A$, $c=10.286A$. 每个单胞含八个分子, 每个初基晶胞中有四个化学式单元, 故共有 156 个自由度. 根据点群的不可约表示, 这些振动模可划分为 $\Gamma=19A_1+19A_2+19B_1+19B_2+40E$, 其中 A_1+E 为声学模, A_2 是拉曼非活性光学模. 不同的几何配置及相应的振动模如表 1 所示. 不同配置下所得到的振动模如图 1 所示.

由群论对称性分类可知 $X(ZZ)Y$ 配置下的 A_1 拉曼活性光学横模应有 18 个, 我们观察到 156、256、496、508、722、780、973、985、1166 cm^{-1} 的强振动和 196、293、1033 cm^{-1} 弱峰. 其它五个振动模可能有交叠或是强度太弱, 没能观察到. 由上分析可知应有 19 个 B_1 振动模, 虽然我们可以以 (110) 方向为 X 轴, ($\bar{1}10$) 方向为 Y 轴, 以 (XY) 配置获得纯 B_1 模, 但以

1997-05-13 收到初稿, 1997-08-22 收到修改稿. 联系人: 王继扬.

表 1 LBO 单晶的振动类型及所用的几何配置

Table 1 The vibrational type and its arrangement of LBO crystal

Mode	$A_1(\text{TO})$	A_1+B_1	B_2	$E(\text{LO}+\text{TO})$
Tensor	α_{cc}	α_{bb}	α_{ba}	α_{ca}
Geometry	$X(\text{ZZ})Y$	$X(\text{YY})Z$	$X(\text{YX})Z$	$X(\text{ZX})Y$

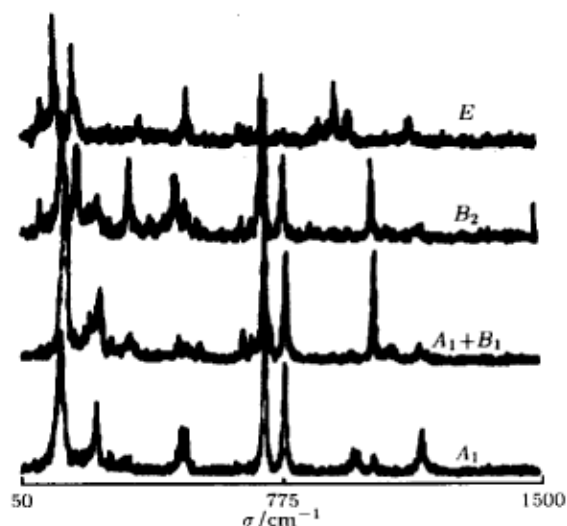


图 1 不同几何配置下 LBO 的拉曼谱

Fig.1 The Raman spectra of LBO in different arrangement

由于沿光轴传播的入射光和散射光的双折射退偏效应或晶体缺陷引起的散射均能导致振动模的混合, 加上 $(\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$ 环的转动与内振动耦合较强, 因而上面分析的某一偏振配置下得到的振动模或多或少包含一些其它偏振的成份。

硼原子的 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道形成 sp^3 的杂化轨道, 和氧原子形成共价键后构成 BO_4 四面体。自由 BO_4 四面体属于 $\bar{4}3m$ 对称, 有四种拉曼活性振动模。非简并的对称伸缩振动 $\nu_1(A_1)$ 位于 966cm^{-1} , 双重简并的对称弯曲振动 $\nu_2(E)$ 位于 380cm^{-1} , 三重简并的反对称弯曲振动 $\nu_3(F_2)=1030\text{cm}^{-1}$, 而三重简并的反对称伸缩振动 $\nu_4(F_2)=520\text{cm}^{-1}$ 。由于受 BO_3 三角形的影响和同位素元素的影响 (^6Li 7.4%, ^7Li 92.6%, ^{10}B 20%, ^{11}B 80%) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中 BO_4 基团在晶体中失去了严格的正四面体结构, 引起振动频率偏离自由态, 并有不同程度的劈裂。 380cm^{-1} 分裂成 380cm^{-1} 和 350cm^{-1} , $\nu_3(F_2)$ 分裂成 1033 、 1036 、 1079cm^{-1} , $\nu_4(E)$ 分裂成 508 、 512 、 545cm^{-1} 。 $A_1(\text{TO})$ 中的 496 、 508 、 E 模中的 657 、 667cm^{-1} 则可能是由同位素引起的分裂。

特别要注意的是 780cm^{-1} 谱峰, 它属于 B-O 环对称呼吸振动。 Kamitses^[7] 在研究 $x\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 时指出, 805cm^{-1} 环振动是碱土金属硼酸盐的主要特征振动, 即使在 $x=0.8$ 时, 此峰还清晰可见。但对碱金属硼氧化物, 在 $0 < x < 0.33$ 范围, 805cm^{-1} 峰强度逐渐减弱, $x=0.33$ 时, 此峰就完全消失, 代之而起的是 780cm^{-1} 的特征峰, 这是四配位硼原子六元环的特征振动频率。我们所研究的四硼酸锂晶体 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 中的 $x > 0.33$ 因而观察不到 805cm^{-1} 的振动, 而 780cm^{-1} 为强峰。这与 Kamitses 的分析结果一致, 这也是区别碱金属硼氧化物和碱土金属硼氧化物的标志之一。

(100), (010), (001) 为三面的平行六面体没有某一配置可得纯 B_1 模, 在 $X(\text{YY})Z$ 配置下获得的是 A_1+B_1 混合振动模, 与上述 $A_1(\text{TO})$ 比较得到 B_1 振动模为 102 、 205 、 238 、 363 、 350 、 486 、 545 、 664 、 691 、 1079cm^{-1} 。同样有些模丢失。由于 TO-LO 分裂, A_1 模在两个不同的配置有一定程度的频移, 如在 $X(\text{ZZ})Y$ 配置的 156 、 256cm^{-1} 模, 在 $X(\text{YY})Z$ 配置分别移至 162 和 263cm^{-1} 。 1033 和 1166cm^{-1} 的相对强度也有很大变化, 在 (ZZ) 配置 1166 比 1033cm^{-1} 强, 而在 (YY) 配置 1033cm^{-1} 的强度远比 1166cm^{-1} 强。 $X(\text{YX})Z$ 配置下获得的 B_2 模也应有 19 个, 我们观察到 99 、 161 、 204 、 262 、 350 、 406 、 479 、 507 、 722 、 782 、 858 、 1036 、 1173cm^{-1} 。在 $X(\text{ZX})Y$ 配置可以得到 $E(\text{LO}+\text{TO})$, 在其它配置下最强的 722cm^{-1} 明显减弱且有位移。 780cm^{-1} 消失, 代之而起的是 883 – 966cm^{-1} 范围的振动较明显。

硼原子形成的 sp^2 杂化轨道与氧键合形成 BO_3 平面三角形。 BO_3 属 $\bar{6}m2$ 点群, 有 A'_1 、 A''_2 、 E' 、 E'' 四类振动模, 除 A''_2 外, 其余均为拉曼活性振动模。 我们观察到了 $479cm^{-1}$ 的 BO_3 变形振动, 664 、 $722cm^{-1}$ 反对称变形振动, $929cm^{-1}$ 对称伸缩振动。 由于硼氧三角形中沿三个硼氧键的 π 键合是竞争的, 两个桥氧也参与较强的 P_π 交叠, 故有较高的电子密度, 沿桥键的交叠加强, B-O 键序增加, 键长缩短, 拉曼振动频率升高。 此外, 分子的二次极化需要电子离域, 在 $Li_2B_4O_7$ 晶体中, 环的形成导致三配位硼的耦合, 从而增加电子离域, 电子离域也会使 B-O 键序增高, B-O 伸缩频率增加。 故 BO_3 的环 B-O 反对称伸缩振动为 $1173cm^{-1}$ 。 电子离域使晶体具有非线性光学特性, 但它的 B-O 反对称伸缩频率不如其它硼酸盐晶体高^[8], 因而其非线性光学特性要比这些晶体低。

$50-250cm^{-1}$ 范围的低频区, 是由 Li^+ 、 BO_4 、 BO_3 平动、转动构成的外振动模, 共有 99 、 101 、 141 、 156 、 161 、 196 、 204 、 $238cm^{-1}$ 几条谱线。 从散射的强弱可以判断 141 、 156 、 $161cm^{-1}$ 属于转动模, 99 、 101 、 $204cm^{-1}$ 属于平动模。

参 考 文 献

- 1 Shorrocks N M, Whatmore R W, Amger F W, et al., *Proc. IEEE*, 1982, 389
- 2 Shiosah T, Adachi M, Kobayashi H, et al. *J. Appl. Phys.*, 1985, 24:25
- 3 Button D P, Mason L S, Tuller H L, et al. *Solid State Ionics*, 1983, 10:583
- 4 Mohammadi H, Ziemier P L. *Nucl. Instrum. Meth.*, 1978, 155:503
- 5 Krogh J. *Acta. Cryst.*, 1962, 15:15
- 6 Weir C E, Schyoeder R A. *Res. Vat. Bur. Stand.*, 1964, 68A:465
- 7 Kamitsos E I, Karakassides M A, et al. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91:1073
- 8 Tian Bogang, Wu Guozhen, Xu Ruiya. *Spectrochemica Acta*, 1989, 45A:603

The Raman Spectrum of Lithium Diborate Crystal

Li Lixia Zhang Xiaoyang Li Cuiping Wang Jiyang

(*Environmental Engineering Department, State Key Laboratory of Crystal Material Shandong University, Jinan 250100*)

Abstract The Raman spectrum of lithium Diborate ($Li_2B_2O_7$:LBO) has been determined. The different internal modes have been analyzed. It is proved that the Raman spectra consist of BO_3 triangular and BO_4 tetrahedron internal modes. Because of the effect of delocalization of electron, the LBO crystal has nonliner characters, but from the B-O stretching vibration, it can be seen that its nonliner characters is not strong.

Keywords: Lithium diborate single crystal, Normal vibration, Raman spectrum

Received 1997-05-13, revised 1997-08-22. Correspondent: Wang Jiyang.