

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461. 2011.02.020

LiB₃O₅ 晶体及其自助溶生长溶液的高温拉曼光谱研究

王迪¹, 万松明^{1,2}, 张庆礼¹, 孙敦陆¹,
殷绍唐¹, 尤静林², 王媛媛²

(1 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, 安徽 合肥 230031 ;
2 上海大学上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘 要: 利用高温共焦激光显微拉曼光谱技术, 研究了非线性光学晶体 LiB₃O₅ 以及晶体自助溶生长溶液的高温微结构特征。通过对 LiB₃O₅ 晶体高温拉曼光谱、Li₂O·4B₂O₃ 组分玻璃体常温拉曼光谱和 Li₂O·4B₂O₃ 高温溶液拉曼光谱的分析表明: 晶体、玻璃体中主要的结构单元为包含一个 BØ₄ (Ø 为桥氧) 结构的硼氧六元环。随着温度的升高, 该六元环中 BØ₄ 结构稳定性降低, 发生硼氧四配位 BØ₄ 向三配位 BØ₃ 的转变, 从而造成包含一个 BØ₄ 结构的硼氧六元环部分被破坏, Li₂O·4B₂O₃ 高温溶液中硼氧六元环基团 B₃O₆ 相对浓度增高。Li₂O·4B₂O₃ 高温溶液这一微结构特征对形成 LiB₃O₅ 晶体相是有利的。

关键词: 材料; LiB₃O₅ 晶体; 助溶剂晶体生长; 硼酸盐玻璃; 高温拉曼光谱

中图分类号: O782

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2011)02-0241-06

Investigation on LiB₃O₅ crystal and its growing solutions using high temperature Raman spectroscopy

WANG Di¹, WAN Song-ming¹, ZHANG Qing-li¹, SUN Dun-lu¹,
YIN Shao-tang¹, YOU Jing-lin², WANG Yuan-yuan²

(1 Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China ;

2 Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Materials Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Using the high micro-Raman spectroscopy, the micro-structures of nonlinear optical crystal LiB₃O₅ and its high temperature solution were studied. The high temperature Raman spectra of LiB₃O₅ crystals, Raman spectra of lithium borate glasses Li₂O·4B₂O₃ at room temperature and its melt at high temperature were obtained. The analysis of these spectra indicates that the micro-structures of LiB₃O₅ crystal and lithium borate glasses Li₂O·4B₂O₃ are mainly the six-number boroxol rings containing one BØ₄ tetrahedron (Ø represents bridge oxygen). With the temperature increasing, the stability of BØ₄ tetrahedron decreases and destroys, a conversion from 4-coordinated boron BØ₄ to 3-coordinated boron BØ₃ occurs. As

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50932005)、国家自然科学基金 (50772112, 50872135)、上海市现代冶金与材料制备重点实验室开放课题 (SELF-2009-01)

作者简介: 王迪 (1984 -), 安徽人, 博士研究生, 从事激光晶体材料生长机理研究。E-mail: WangDiean@gmail.com

导师简介: 殷绍唐 (1944 -), 云南人, 资深研究员, 从事激光晶体材料研究。E-mail: shtyin@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2010-12-16; **修改日期:** 2010-12-23

a result, the six-number boroxol rings containing one $B\text{O}_4$ are partly destroyed and the concentration of boroxol $B_3\text{O}_6$ in the high temperature solution increases. The structural characteristics of the high temperature $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ solution are benefit for LiB_3O_5 crystal growth.

Key words: materials; LiB_3O_5 crystal; high temperature solution crystal growth; lithium borate glasses; high temperature Raman spectroscopy

1 引言

LiB_3O_5 (LBO) 是一种性能优异的非线性光学晶体,它具有透光波段宽、损伤阈值高、非线性系数大、化学性质稳定等优点,被广泛应用于固体激光变频领域^[1]。目前随着应用对 LBO 晶体质量要求的逐步提高,为生长出大尺寸高质量的 LBO 晶体,人们对于 LBO 晶体生长的微观机理研究势在必行。由于晶体宏观生长习性与晶体及其生长溶液的微观结构息息相关^[2,3],所以研究晶体微结构随温度的变化以及晶体生长溶液高温微结构的特点,对于理解晶体生长机理、解释晶体生长习性、指导与改进晶体生长工艺具有十分重要的意义。

LBO 属于 $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ 二元体系室温下能够稳定存在的 5 种化合物之一。Sastry 等^[4]最早研究了 $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ 二元体系相图,结果表明 LBO 晶体 834°C 非同成分熔化。因此目前生长高质量 LBO 晶体的主要方法为高温助溶剂法^[5,6],较适宜的晶体生长组分为 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$,其中过量的 B_2O_3 作为自助溶剂^[7]。由于高温条件下光谱检测非常困难,目前已报道的 LBO 晶体生长研究仅限于生长溶液的室温玻璃体^[8,9],尚没有关于 LBO 晶体生长溶液高温微结构的实验报道。因此本文借助高温共焦激光显微拉曼光谱技术,研究了 LBO 晶体高温微结构变化过程以及 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体自助溶生长组分玻璃体与高温溶液的微结构特征。

2 晶体结构及相图

室温下 LBO 晶体属于正交晶系,空间群 $Pna2_1$ (C_{2v}^9),一个晶胞内有 4 个分子 (36 个原子)。晶体结构主要是由一个 $B\text{O}_4$ (O 为桥氧) 四面体和两个 $B\text{O}_3$ 四面体组成的 $B_3\text{O}_7$ 六元环结构通过共用氧原子相互连接,形成沿 c 轴方向的形成螺旋结构,各个螺旋结构之间又通过桥氧连接成三维空间结构。Li 离子处于 $B_3\text{O}_7$ 六元环结构组成的框架间隙里,图 1 所示为沿 $\langle 001 \rangle$ 方向 LBO 晶胞结构的投影。

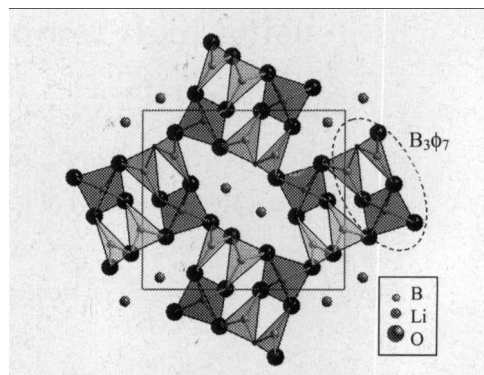


Fig.1 The projections of crystal structure at the (001) face

3 实验方法

该实验系统包括两部分:高温显微拉曼光谱仪 (JYU1000) 以及微型晶体生长炉,如图 2 左图所示。其中高温显微拉曼光谱仪采用 Nd:YAG 脉冲调 Q 三倍频激光器为激发光源,输出波长为 355 nm,功率为 0.6 W;采用背散射共聚焦信号采集系统并配备 ICCD (Intensity charge-coupled device) 以及时间分辨信号探测技术,有效增强了高温环境下拉曼光信号的强度,从而提高光谱分辨率。该拉曼光谱仪光谱分辨率优于 1 cm^{-1} ,空间分辨率优于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。微型晶体生长炉为本实验自行研制,包括加热系统、控温系统以及铂金坩埚。该装置能实现 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的控温精度。

自助溶方法生长的 LBO 晶体被切成 $5\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$ 的薄片置于铂金坩埚的一端, 淬冷法制备的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 组分玻璃体被切成 $5\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$ 的薄片置于铂金坩埚的另一端。随着加热温度的升高, 玻璃体逐渐融化直至铂金坩埚中形成晶体与高温溶液平衡的体系 (约 817°C)。精确调控加热温度, 溶液中首先在晶体周围生长出新的晶体 (图 2 中右图所示)。激光束被聚焦到高温溶液内部以及新生成晶体表面 (测量点位置图 2 中右图所示), 由此获得生长系统内不同点的高温拉曼光谱。

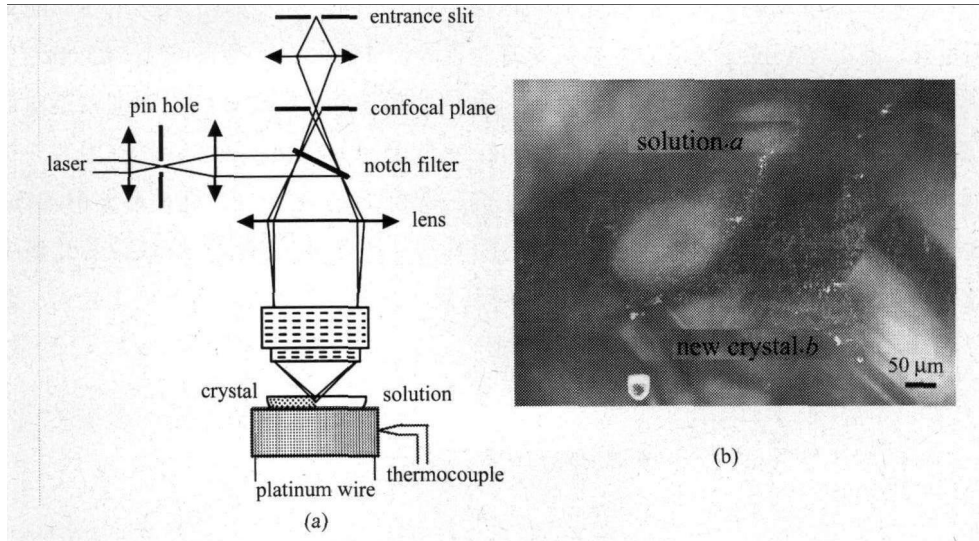


Fig.2 Illustration of the experiment system (a), photograph of high temperature solution and the grown LBO crystal (b). *a* and *b* are the spectra measuring points

4 结果与讨论

Xiong 等^[10]研究了 LBO 晶体的室温拉曼散射谱以及红外吸收谱, 并采用因子群分析的方法, 将 LBO 晶体结构中的 B_3O_7 基团近似为 B_3O_6 与 BO_4 的结合, 得到 LBO 晶体的简并振动模式对称性分类并指出了拉曼振动峰的归属。LBO 晶体振动模式分类为: $27\text{A}_1 + 27\text{A}_2 + 27\text{B}_1 + 27\text{B}_2$ 。除 $\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$ 三个声学模之外所有的 105 个光学模均为拉曼活性, 因此 LBO 晶体拉曼振动峰较多, 谱型复杂。图 3 所示为 LBO 晶体的常温以及高温拉曼光谱, 光谱中的振动峰归属分别为: 属于 B_3O_6 基团的特征振动峰主要为 422 cm^{-1} , 608 cm^{-1} , 648 cm^{-1} , 765 cm^{-1} , 998 cm^{-1} (图 3 实线标识); 属于 BO_4 基团的特征振动峰主要为 342 cm^{-1} , 472 cm^{-1} , 552 cm^{-1} , 918 cm^{-1} (图 3 虚线标识)。随着加热温度的升高, 由于晶体结构中原子间平衡键距的增大造成相互作用力的减弱, 以及原子间的平衡距离和键角呈现出分布加宽结构无序度变大, 造成拉曼光谱振动峰峰位的红移以及峰型的展宽^[11]。当温度高于 1023 K 时, BO_4 基团主要振动峰消失, 光谱中只有 752 cm^{-1} , 606 cm^{-1} 处 B_3O_6 基团特征振动峰存在。这一现象表明了随着温度的升高, LBO 晶体结构中 BO_4 基团的稳定性降低首先发生断裂破坏。这一结果也与碱金属硼酸盐玻璃高温结构变化^[12]以及 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 体系晶体

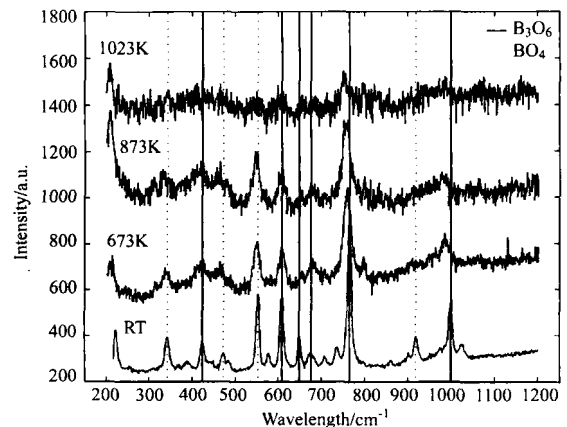


Fig.3 Raman spectra of LBO crystal from room temperature to 1023 K

从头算所得的结果^[13]是符合的。

图 4 展示的是 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体生长组分的玻璃体以及 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 高温溶液的拉曼光谱图。利用高斯峰型函数对玻璃体以及溶液拉曼谱分峰拟合, 结果表明 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 组分硼酸盐玻璃体中主要结构基团为: 硼氧六元环 B_3O_6 基团 (boroxol), 其特征振动峰位于 804 cm^{-1} ^[14]; 包含一个 BO_4 结构的硼氧六元环基团 (pentaborate, triborate, tetraborate), 其特征振动峰对应于 665 cm^{-1} , 736 cm^{-1} , 776 cm^{-1} 和 926 cm^{-1} ^[15,16]; 以及松散的 BO_4 结构和 BO_3 结构, 其特征振动峰位于 500 cm^{-1} 附近^[17], 如图 4(a) 所示。随加热温度的升高玻璃体逐渐熔化, 高温溶液拉曼光谱中主要拉曼峰位置为: 481 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 765 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , 881 cm^{-1} 。对比硼酸盐玻璃体拉曼光谱可以发现: 除每种结构基团特征振动峰发生展宽以及向低波数偏移外, 673 cm^{-1} 附近振动峰的出现表明溶液中 metaborate 结构基团的存在, 即非桥氧键增多。Metaborate 结构的存在表明在熔化过程中发生了硼氧四配位 BO_4 向三配位 BO_3 的转变, 即玻璃体中 BO_4 结构被破坏^[18,19]。这就造成高温溶液中包含一个 BO_4 结构的硼氧六元环含量的减少, 溶液拉曼光谱中该六元环所对应的特征拉曼振动峰相对强度的减弱。因此可以得到 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 溶液中微结构主要为: 硼氧六元环 B_3O_6 (794 cm^{-1}), 含有一个 BO_4 结构的硼氧六元环基团 (481 cm^{-1} , 765 cm^{-1} , 881 cm^{-1}), 松散的 BO_4 结构 (481 cm^{-1}), 非桥氧 NBO (680 cm^{-1}) 等, 如图 4(b) 所示。

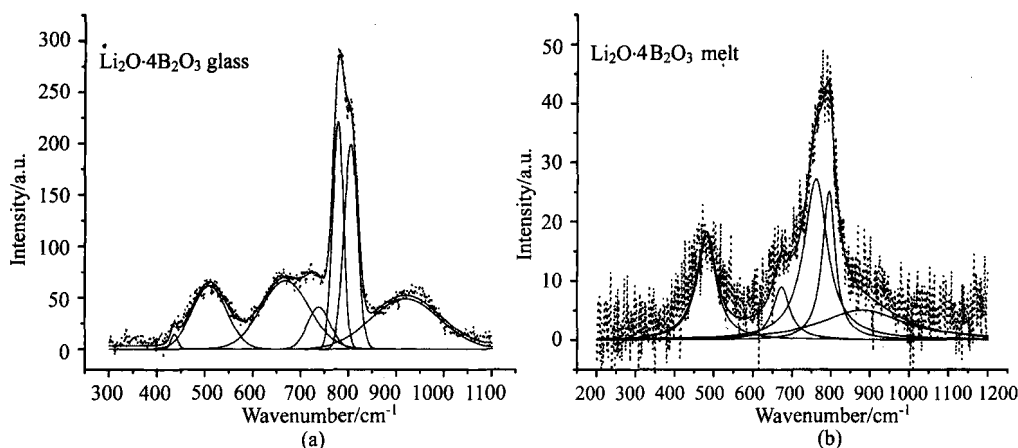


Fig.4 The Raman spectra of glasses and melts of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ composition

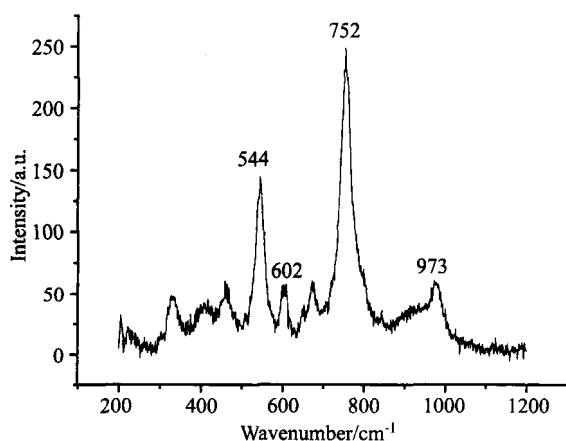


Fig.5 The Raman spectrum of the grown LBO crystal in high temperature solution

根据图 2 所示测量点 b 的位置, 测试了新生长出晶体的高温拉曼光谱, 结果如图 5 所示。光谱中最强的几个拉曼振动峰分别位于 544 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 752 cm^{-1} 和 973 cm^{-1} 。比较 LBO 晶体高温拉曼光谱 (图 3), 可以发现高温溶液中新生长出晶体的拉曼光谱主要振动峰的位置与高温 LBO 晶体拉曼振动峰的位置一致。这也说明该生长组分可以生长出 LBO 晶体, 这一结果与 $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 二元体系相图是统一的。

至此得到了 LBO 晶体高温拉曼光谱, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 组分硼酸盐玻璃体常温拉曼光谱以及 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 高温溶液拉曼光谱和溶液中新生长晶体的高温拉曼光谱。通过对拉曼光谱的分析得到不同状态微结构的主要特征以及演化过程为: LBO 晶体与 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 组分硼酸盐玻

璃体中主要的结构基元为含有一个 BO_4 结构的硼氧六元环基团 (pentaborate, triborate 或 tetraborate), 拉曼振动峰位于 $750\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 。随着温度的升高, 硼氧六元环基团中 BO_4 结构稳定性降低, 含有一个 BO_4 结构的硼氧六元环基团部分被破坏, 发生异构化反应^[12,18,19]



该反应造成 LBO 晶体高温拉曼光谱中 BO_4 结构基团的特征振动峰首先消失, 而 B_3O_6 基团的特征振动峰仍然存在。在 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体自助溶生长溶液的高温拉曼光谱中, 673 cm^{-1} 附近 BO_2O^- 结构基团特征振动峰的出现, 765 cm^{-1} 附近含有一个 BO_4 结构的硼氧六元环基团特征振动峰相对强度的降低, 以及 794 cm^{-1} 附近 B_3O_6 基团特征振动峰相对强度增高。这些拉曼振动峰的变化表明: 在 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体生长组分玻璃体熔化过程中, 玻璃体结构中含有一个 BO_4 结构的硼氧六元环基团部分被破坏, 高温溶液中出现非桥氧 NBO 键以及 B_3O_6 结构基团浓度增高。该结构变化过程, 如图 6 所示。高温溶液中新生长晶体的拉曼光谱又表明该生长组分可以生长出 LBO 晶体, 因此可以推断 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体自助溶生长溶液中较高浓度的 B_3O_6 结构基团易于形成 LBO 晶体生长基团^[20], 这一微结构的特点对于形成 LBO 晶体相是十分有利的。

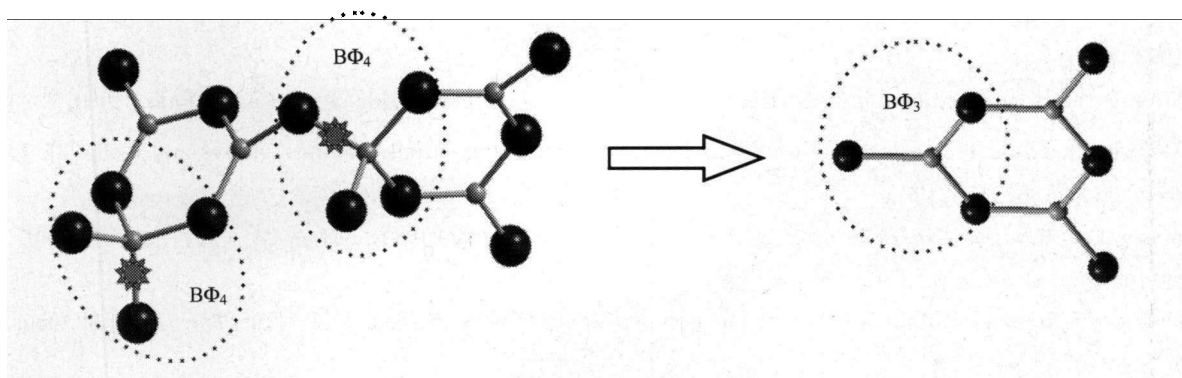


Fig.6 Illustration of the micro-structures evolutions during the melting processes of LBO crystal and $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ glasses

5 结 论

本文通过研究 LBO 晶体高温拉曼光谱、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 组分硼酸盐玻璃体常温拉曼光谱以及 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 高温溶液拉曼光谱, 总结出 LBO 晶体以及 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 组分硼酸盐玻璃体微结构随温度变化的规律: 随着温度的升高, 结构中原子之间键长以及键角分布的增大, 造成晶体拉曼光谱振动峰峰位的红移以及峰型的展宽。在熔化过程中 LBO 晶体以及 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 组分硼酸盐玻璃体结构基团中的 BO_4 结构稳定性降低首先被破坏, 从而造成 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 高温溶液中 B_3O_6 硼氧六元环基团浓度的增加。在从固相到液相的变化过程中, 异构化反应 $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ 对于相转变过程起关键作用, 而高浓度的 B_3O_6 结构基团对于形成 LBO 晶体相是有利的。这些结果对于我们下一步研究 LBO 晶体生长的机理提供了宝贵参考。

参考文献:

- [1] Nikogosyan D N. Lithium Triborate (LBO): a review of its properties and applications [J]. *Appl. Phys. A*, 1994, 58: 181.

- [2] Zhong Weizhuo, Hua Suqun. *Morphology of Crystal Growth* (晶体生长形态学) [M]. Beijing: Science Press, 1999, 208 (in Chinese).
- [3] Wan S M, *et al.* Raman spectroscopy study on CsB₃O₅ crystal melt-boundary layer structure [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8: 412.
- [4] Sastry B S R, *et al.* Studies in lithium oxide systems: V, Li₂OLi₂O·B₂O₃ [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, 42: 216.
- [5] Hao Zhiwu, Ma Xiaomei. Growth of high quality nonlinear optical crystal LBO by flux method [J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2002, 31: 124 (in Chinese).
- [6] Pylneva N A, *et al.* Growth and nonlinear optical properties of lithium triborate crystals [J]. *J. Cryst. Growth.*, 1999, 199: 546.
- [7] Kannan C V, *et al.* Anisotropic properties of self-flux grown LiB₃O₅ single crystals [J]. *Solid. State Commu.*, 2005, 136: 215.
- [8] Zhong Weizhuo, Hong Huicong, Lu Zhiping, *et al.* Growth unit and morphology of lithium triborate (LBO) [J]. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), 1996, 25: 2 (in Chinese).
- [9] Zhong W Z, *et al.* Growth units and morphology of lithium triborate (LBO) crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 1996, 166: 91.
- [10] Xiong G S, *et al.* Infrared reflectance and Raman spectra of lithium triborate single crystal [J]. *J. Raman Spectrosc.*, 1993, 24: 785.
- [11] Walrafen G E, *et al.* Raman investigation of vitreous and molten boric oxide [J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72: 113.
- [12] Majerus O, *et al.* Temperature-induced boron coordination change in alkali borate glasses and melts [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 67: 024210.
- [13] Maslyuk V V, *et al.* Electronic properties of compounds of the Li₂O-B₂O₃ system [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 125101.
- [14] Galeener F L, *et al.* Vibrational spectra and the structure of pure vitreous B₂O₃ [J]. *Phys. Rev. B*, 1980, 22: 307.
- [15] Meera B N, *et al.* Raman spectral studies of borate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, 159: 1.
- [16] Konijnendijk W L, *et al.* The structure of borate glasses studied by Raman scattering [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1975, 18: 307.
- [17] Feller S A, *et al.* ¹⁰B NMR studies of lithium borate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 51: 21.
- [18] Osipov A A, *et al.* Structure of glasses and melts in the Na₂O-B₂O₃ system from high-temperature Raman spectroscopic data: II. Superstructural units in melts [J]. *Glass Phys. Chem.*, 2009, 35: 132.
- [19] Osipov A A, *et al.* Structure of glasses and melts in the Na₂O-B₂O₃ system from high-temperature Raman spectroscopic data: I. Influence of temperature on the local structure of glasses and melts [J]. *Glass Phys. Chem.*, 2009, 35: 121.
- [20] Kim J W, *et al.* The effect of NaCl melt-additive on the growth and morphology of LiB₃O₅ (LBO) crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, 222: 760.