

$\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ 晶体的紫外-远红外光谱分析

孙桂芳^{1,2,*}, 王雅丽³, 孟现柱^{1,2}, 史强^{1,2}, 杨冰^{1,2}

(1. 聊城大学 物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059;

2. 山东省光通信科学与技术重点实验室, 山东 聊城 252059;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:为了探索硼磷酸钠($\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$, NBP)晶体可能具有的功能特性,发展适用不同光谱范围的硼磷酸盐材料,对其紫外-远红外光谱以及拉曼光谱进行了研究。实验测量了室温下 NBP 晶体在 200 ~ 2 000 nm 的紫外-可见-近红外透射和反射光谱, 50 ~ 4 000 cm^{-1} 远红外透射光谱以及拉曼光谱。首先根据光学常数间的关系, 计算得到吸收系数、消光系数和折射率, 并对计算得到的折射率采用 Sellmeier 方程进行拟合。然后分析由紫外到远红外的宽频透射光谱, 最后对晶体的拉曼振动峰进行了指认。研究结果表明: 在 200 ~ 2 000 nm 波长范围内最大吸收系数为 3.1 cm^{-1} , 消光系数数量级为 10^{-6} , 折射率在 1.56 ~ 1.80 之间, 得到 Sellmeier 方程。在 105 ~ 120 THz 和 150 ~ 375 THz 频率范围内晶体透射率大于 80%, 在 1.5 ~ 71 THz 的声子吸收带的透射率几乎为零。晶体可作为某些波段的光学窗口材料或者特定波段的滤波器。

关键词: 硼磷酸钠晶体; 光学性质; 紫外-远红外光谱; 拉曼光谱; Sellmeier 方程

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20191205.1118

Analysis of ultraviolet-far-infrared spectra of $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ crystal

SUN Gui-fang^{1,2,*}, WANG Ya-li³, MENG Xian-zhu^{1,2}, SHI Qiang^{1,2}, YANG Bing^{1,2}

(1. School of Physics Science and Information Engineering, Liaocheng

University, Liaocheng 252059, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Optical Communication

Science and Technology, Liaocheng 252059, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding author, E-mail: sunguifang@lcu.edu.cn

Abstract: In order to determine the latent function of an $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ crystal, its ultraviolet-far-infrared spectra and Raman spectra are studied. The ultraviolet-visible-infrared and far-infrared spectra and Raman spectra of an $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ crystal were measured at room temperature in the range of 200 to 2 000 nm and in the range of 50 to 4 000 cm^{-1} . The results show that the maximum absorption coefficient is 3.1 cm^{-1} , the extinction coefficient is in the order of 10^{-6} and the refractive index is 1.56 to 1.80. Its Sellmeier equation is

收稿日期: 2018-11-13; 修订日期: 2019-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 11275089); 山东省自然科学基金项目 (No. ZR2018MA036)

Supported by the National Nature Science Foundation of China (No. 11275089); the Nature Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2018MA036)

then obtained. In the frequency ranges of 105 to 120 THz and 150 to 375 THz, the transmittance is more than 80%, but in the frequency range of 1.5 to 71 THz, the transmittance is nearly zero. It is possible that the Na₅[B₂P₃O₁₃] crystal can be used as an optical window material or filter in some frequency ranges.

Key words: Na₅[B₂P₃O₁₃] crystal; optical properties; ultraviolet to far-infrared spectra; Raman spectra; sellmeier equation

1 引言

硼磷酸盐以硼氧基团和磷氧基团作为基本结构基元,具有特殊的结构特性,从而产生丰富的结构变化和性质变化,得到了人们的广泛关注。硼磷酸钠(Na₅[B₂P₃O₁₃],NBP)晶体是近年来发现的一种非线性光学晶体。国外 C. Hauf 等人首次合成该晶体^[1-2],国内李志华等人分别利用泡生法^[3]、提拉法^[4]和水热合成法^[5-6]得到了 NBP 晶体。该晶体属于单斜晶系,空间群为 P2₁,晶格常数 $a = 0.671 \text{ nm}$, $b = 1.161 \text{ nm}$, $c = 0.768 \text{ nm}$, $\beta = 115.2^\circ$, $Z = 2$ ^[1-2]。晶体的倍频效应与 KH₂PO₄ 晶体相当,紫外吸收边为 186 nm^[6]。在 0.2 ~ 1.5 THz 内吸收系数小于 20 cm⁻¹,具有较好的透过性质,又由于其具有较小的折射率,因此有可能用作 THz 波段的频率转换晶体^[7]。为了探索其可能具有的功能特性,发展适用不同光谱范围的硼磷酸盐材料,对其进行了深入研究。本文研究了 NBP 晶体的紫外-可见-近红外波段的光学性质,为了较全面地了解 NBP 晶体的光谱性质,还测量了样品的中红外和远红外光谱以及拉曼光谱,并对拉曼峰进行了指认。

2 实验

本实验所用的 NBP 晶体是由中国科学院理化所的吴以成院士、傅佩珍教授的小组提供的。晶体无色透明,样品(001)晶面取向,双面抛光。

用 UV-3101PC 光谱仪在室温下测量样品的紫外-可见-近红外透射率和反射率,光线垂直样品正入射,穿过样品厚度为 1.763 mm,测量范围为 200 ~ 2 000 nm。

用 Vertex 80V 的 FTIR 光谱仪在室温下测量样品的中红外和远红外透射率,测量范围为 50 ~

4 000 cm⁻¹。为了降低水蒸气的影响,提高信噪比,实验是在抽真空的条件下进行的。

用 6700 型拉曼光谱仪在室温下测量样品的拉曼光谱,测量范围为 100 ~ 1500 cm⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 紫外-可见-远红外光谱

图 1 是 NBP 晶体样品的紫外-可见-近红外波段的透射光谱。由图 1 可以看出,在 800 ~ 2 000 nm 范围内,样品的透射率大于 80%,最高透射率为 87.3%,表明样品在该波段具有优良的透光性。在 200 nm 附近,透射率陡然下降,接近本征吸收边 186 nm^[6]。图 2 为 NBP 的紫外-可见-近红外波段的反射光谱。由图可见,在整个测量波段,NBP 晶体反射率约为 5%,表现出较低的反射率。

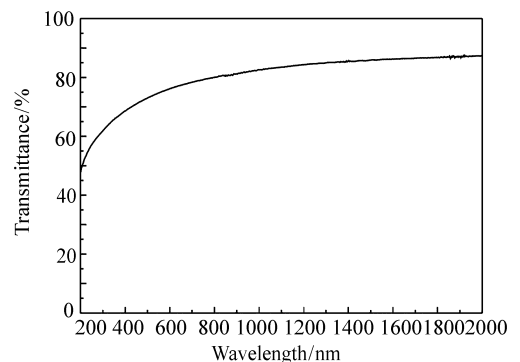


图 1 NBP 晶体 200 ~ 2 000 nm 的透射光谱

Fig. 1 Transmission spectrum of NBP crystal in a range of 200 ~ 2 000 nm

由实验得到的透射和反射光谱,根据光学常数间的关系,可得到描述材料宏观光学性质的重要物理参数,吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 、消光系数 $k(\lambda)$ 和折射率 $n(\lambda)$ ^[8-13],分别示于图 3、图 4 和图 5。

由图 3 可以看出,晶体的吸收系数随着波长

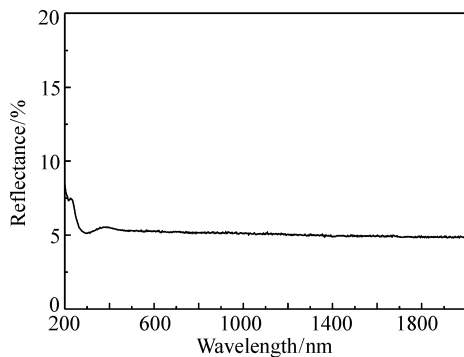


图 2 NBP 晶体 200 ~ 2 000 nm 的反射光谱

Fig. 2 Reflectance spectrum of NBP crystal in a range of 200 ~ 2 000 nm

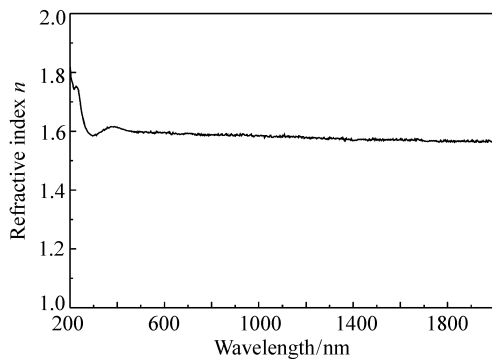


图 5 NBP 晶体 200 ~ 2 000 nm 的折射率

Fig. 5 Refractive index of NBP crystal in a range of 200 ~ 2 000 nm

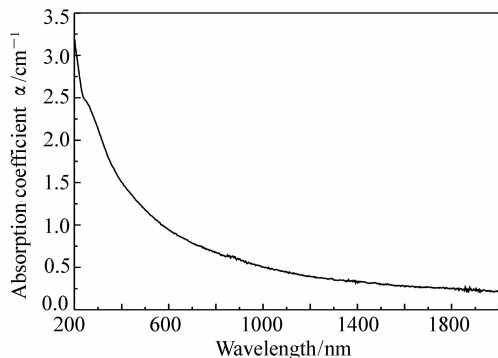


图 3 NBP 晶体 200 ~ 2 000 nm 的吸收系数

Fig. 3 Absorption coefficient of NBP crystal in a range of 200 ~ 2 000 nm

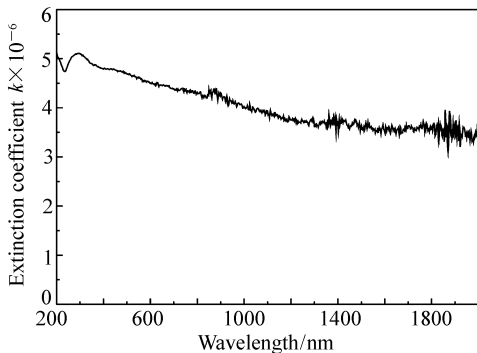


图 4 NBP 晶体 200 ~ 2 000 nm 的消光系数

Fig. 4 Extinction coefficient of NBP crystal in a range of 200 ~ 2 000 nm

大,在紫外 200 nm 附近吸收系数陡然增大,表明开始出现本征吸收。最大吸收系数为 3.1 cm^{-1} 。由图 4 可知,晶体的消光系数数量级为 10^{-6} ,随着波长的增加,消光系数逐渐减小。在 800 ~ 2 000 nm 范围内的消光系数小于 4.3×10^{-6} 。说明在该波段具有优异的透光性,晶体可作为该波段的光学窗口材料。图 5 显示,在紫外区域 (300 ~ 380 nm),随着波长的增加,折射率逐渐增加,出现了反常色散,表明发生了选择吸收。在可见近红外区域 (380 ~ 2 000 nm),随着波长的增加,折射率逐渐减小,为正常色散。在 380 nm 处,折射率为 1.61,在 2 000 nm 处,折射率为 1.56。在晶体的正常色散范围内,采用 Sellmeier 方程拟合出晶体的折射率色散方程:

$$n^2 = 2.513 + \frac{0.0116}{\lambda^2 - 0.0203} - 0.0192\lambda^2, \quad (1)$$

其中, λ 以 μm 为单位。由方程(1)得到的折射率色散曲线示于图 6(图中的实线),虚线为实验数据计算值。由图可见,两条曲线符合的很好,说明色散方程(1)很好地反映了晶体折射率与波长之间的色散关系。

远红外透射谱的测量范围为 $50 \sim 680 \text{ cm}^{-1}$ ($1.5 \sim 20.4 \text{ THz}$),中红外透射谱的测量范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ($12 \sim 120 \text{ THz}$)。把远红外和中红外透射谱以及紫外-可见-红外波段 ($1500 \sim 150 \text{ THz}$) 的透射谱拼接在一起,得到了晶体在 $1.5 \sim 120 \text{ THz}$ 和 $150 \sim 1500 \text{ THz}$ 的宽频透射光谱,如图 7 所示。从图 7 可以看出,这个透射谱可分为两

的增加而减小,在红外区域变化趋于平缓。样品的吸收系数在透射率较大的红外区域相对较低,小于 1 cm^{-1} ,在可见光范围内吸收系数逐渐增

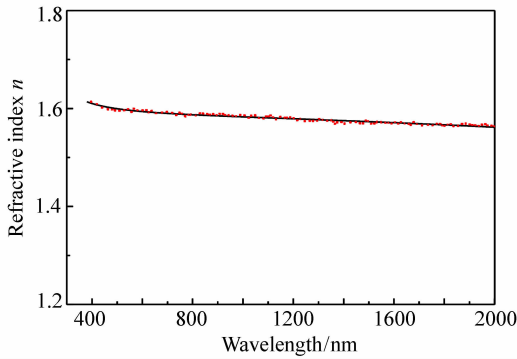


图6 Sellmeier 方程色散曲线

Fig. 6 Dispersion curve of Sellmeier equation

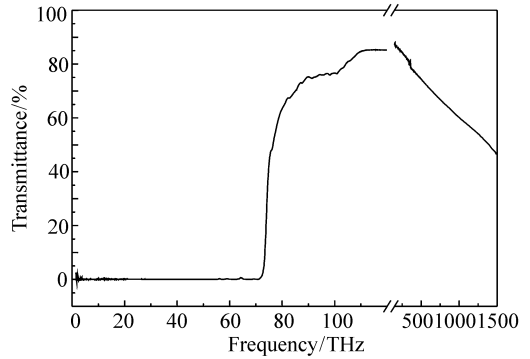


图7 NBP 晶体的紫外-远红外的透射光谱

Fig. 7 Transmission spectrum of NBP crystal in ultraviolet-far-infrared band

部分:声子吸收带(1.5 ~ 71 THz)和光子透射区(71 ~ 120 THz 和 150 ~ 1 500 THz)。在光子透射区可以看出:在很宽的频率范围 84 ~ 120 THz 以及 150 ~ 641 THz 内透射率都大于 70%,尤其是在频率范围 105 ~ 120 THz 和 150 ~ 375 THz 内透射率大于 80%,说明晶体在这个波段的透射性能良好,可以用作这个波段的光学窗口材料。在频率低于 71 THz 声子吸收带的透射率几乎为零,说明晶体样品对该波段的光子强烈吸收,适合做这个特定波段的滤波器。从频率大于 71 THz 处透射剧增,说明该处为声子吸收的吸收边,也就是说晶体的最高一支纵光学模的频率约为 71 THz,其余光学声子的吸收都在 71 THz 以下。文献[14]中给出的 PbB₄O₇晶体的声子吸收边为 71 THz,并指出这个吸收边与 B-O 键振动有关。NBP 与 PbB₄O₇晶体都含有硼氧基团,高频声子吸收边相同,说明 NBP 晶体的高频声子吸收边可能也与 B-O 键振动有关。

3.2 拉曼光谱

由图 7 可知,在 71 THz 以下,晶体对光子吸收强烈,形成声子吸收带,不能分辨单个振动模的声子吸收。拉曼光谱也是研究晶体光学声子的一种实验方法^[15-16]。图 8 是 NBP 晶体的拉曼散射光谱。由于 NBP 晶体的拉曼光谱以前未见报道,参照 BaBPO₅ 和 SrBPO₅ 等晶体的拉曼光谱^[17-20],对 NBP 晶体的拉曼光谱进行指认。

NBP 的晶体结构是以 PO₄四面体和 BO₄四面体为基本结构基元,PO₄与 BO₄四面体通过氧相连。硼磷酸盐晶体的拉曼光谱一般根据孤立的 PO₄和 BO₄四面体的拉曼振动进行分析。孤立的

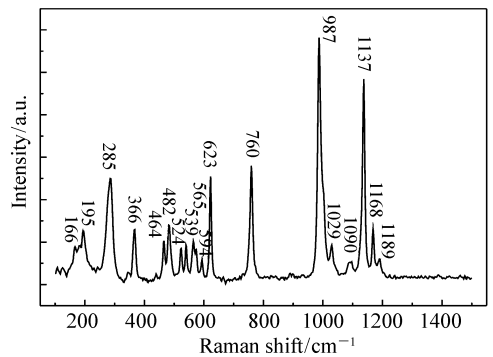


图8 NBP 晶体的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectrum of NBP crystal

PO₄和 BO₄四面体都具有 T_d点群对称性,具有 4 支简正振动模:A₁ + E + 2F₂。但是自由离子基团进入晶格后,位置对称性降低,而且受到晶体场的作用,四面体会有所变形,这样振动模式部分简并被解除,模式发生分裂,导致晶体中与 PO₄、BO₄四面体内振动有关的拉曼峰的数量多于自由四面体的拉曼峰的数量。PO₄和 BO₄四面体的拉曼振动峰出现在很宽的频率范围内,在 300 ~ 1 100 cm⁻¹ 范围内,二者的拉曼振动频率范围相重合,又由于 PO₄四面体与 BO₄四面体共顶点相连,桥氧很多,振动相互耦合,因此很难把某个峰归结为某个四面体的单独振动^[17-18]。

NBP 的晶格振动可以分成外振动和内振动。外振动峰一般出现在低频区,通常把频率低于 200 cm⁻¹的振动峰归结于晶体的外振动,包括来自于 Na⁺ 离子的平移振动以及阴离子基团 BO₄和 PO₄的平移和旋转振动。频率高于 200 cm⁻¹的振

动峰主要来自于 BO_4 和 PO_4 基团的内振动。在高频区,最强峰 987 cm^{-1} 对应 PO_4 四面体的对称伸缩振动模 $\nu_1(A_1)$, 强峰 $1\ 137\text{ cm}^{-1}$ 以及弱峰 $1\ 090, 1\ 168, 1\ 189\text{ cm}^{-1}$ 对应 PO_4 和 BO_4 四面体的伸缩振动模 $\nu_3(F_2)$ 。在中频区,中等强度的 623 和 760 cm^{-1} 振动峰归属于 P-O-B 键的伸缩振动,是 $[\text{PBO}_7]$ 基团的特征振动峰,体现了 PO_4 四面体与 BO_4 四面体共顶点相连的结构特征。 $524, 539, 565, 594\text{ cm}^{-1}$ 振动峰对应 PO_4 四面体的伸缩振动模 $\nu_4(F_2)$, $366, 464, 482\text{ cm}^{-1}$ 对应 PO_4 四面体的弯曲振动模 $\nu_2(E)$ 和 BO_4 四面体的对称伸缩振动模 $\nu_1(A_1)$, 285 cm^{-1} 振动峰对应 BO_4 四面体的弯曲振动模 $\nu_4(F_2)$ 。

参考文献:

- [1] HAUF C, FRIEDRICH T, KNIEP R. Crystal structure of pentasodium catena-(diboro-triphosphate), $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1995, 210(6): 446.
- [2] HAUF C, YILMAZ A, KIZILYALLI M, *et al.*. Borophosphates: hydrothermal and microwave-assisted synthesis of $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 140(1): 154-156.
- [3] 李志华, 傅佩珍, 吴以成, 等. $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ 晶体双晶结构的研究 [J]. *人工晶体学报*, 2003, 32(6): 644-647.
LI ZH H, FU P ZH, WU Y CH, *et al.*. Investigation of the twinning structure of $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ crystals [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2003, 32(6): 644-647. (in Chinese)
- [4] LI ZH H, WU Y CH, FU P ZH, *et al.*. Czochralski crystal growth and properties of $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 255(1-2): 119-122.
- [5] 李志华, 张继辉. 非线性光学晶体 $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ 和 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 的水热合成 [J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(6): 1446-1449.
LI ZH H, ZHANG J H. Synthesis of nonlinear optical crystal $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ and $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ by hydrothermal method [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(6): 1446-1449. (in Chinese)
- [6] LI ZH H, WU Y CH, FU P ZH, *et al.*. Crystal growth of $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [J]. *Chemistry Letters*, 2002, 6: 560-561.
- [7] 侯碧辉, 王雅丽, 吴以成, 等. 5 种硼酸盐单晶的 THz 光谱 [J]. *科学通报*, 2007, 52(16): 1970-1972.
HOU B H, WANG Y L, WU Y CH, *et al.*. THz spectra of five borates crystals [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(1): 155-158.
- [8] 孙桂芳, 牟娟, 钱霞, 等. 钨酸钪镱晶体的光学性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(11): 1891-1894.
SUN G F, MOU J, QIAN X, *et al.*. Optical properties of cadmium gadolinium tungstate crystal [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(11): 1891-1894. (in Chinese)
- [9] 王盼盼, 张云龙, 吴岭南, 等. W 掺杂 VO_2 薄膜的椭圆偏振光谱表征 [J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(3): 464-468.
WANG P P, ZHANG Y L, WU L N, *et al.*. Spectroscopic ellipsometry characterization of tungsten-doped vanadium oxide films [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 44(3): 464-468. (in Chinese)
- [10] 甘平, 辜敏, 申晓青, 等. 基于透反射光谱确定 $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜的光学常数 [J]. *功能材料*, 2015, 46(23): 23031-23035.
GAN P, GU M, SHEN X Q, *et al.*. Determination of the optical constants of $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ composite films based on transmission and reflectance spectra [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(23): 23031-23035. (in Chinese)
- [11] 褚玉金, 张晋敏, 高廷红, 等. 二维 GaAs 电子结构和光学性质的理论计算 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(4):

4 结 论

光谱分析表明:在 $200 \sim 2\ 000\text{ nm}$ 波长范围内,晶体的最大吸收系数为 3.1 cm^{-1} ,消光系数数量级为 10^{-6} ,折射率在 $1.56 \sim 1.80$ 之间,得出了可见近红外范围内的 Sellmeier 方程。在 $105 \sim 120\text{ THz}$ 和 $150 \sim 375\text{ THz}$ 频率范围内,晶体透射率大于 80% ,晶体的最高一支纵光学模的频率约为 71 THz ,在频率低于 71 THz 的声子吸收带的透射率几乎为零。对晶体的拉曼振动峰进行了指认。实验数据为晶体选做某个特定波段的滤波器和光学窗口材料提供依据。

041601.

CHU Y J, ZHANG J M, GAO T H, *et al.*. Theoretical calculation of electronic structure and optical properties of two-dimensional GaAs[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(4):041601. (in Chinese)

- [12] 侯嘉慧, 贺达芳, 陈晶晶, 等. AlN_{1-x}P_x合金电子结构及光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2017, 37(5):0516002.
- HOU J H, HE D F, CHEN J J, *et al.*. First-principles study of electronic structure and optical property of AlN_{1-x}P_x alloys [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(5):0516002. (in Chinese)
- [13] 廖强强, 冯祖儒, 周国定, 等. 红外镜反射光谱的测试与解析[J]. *分析化学*, 2003, 31(3):371-375.
- LIAO Q Q, FENG Z R, ZHOU G D, *et al.*. Measurements and analyses of infrared specular reflection spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(3):371-375. (in Chinese)
- [14] 侯碧辉, 管彦珍, 王雅丽, 等. PbB₄O₇晶体的太赫兹光谱和软光学声子[J]. *物理学报*, 2010, 59(7):4640-4645.
- HOU B H, JIAN Y ZH, WANG Y L, *et al.*. Terahertz spectra and soft optical phonons of PbB₄O₇ crystal[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(7):4640-4645. (in Chinese)
- [15] 李占龙, 周密, 左剑, 等. 红外光谱和拉曼光谱法分析玉米种子的成分[J]. *分析化学*, 2007, 35(11):1636-1638.
- LI ZH L, ZHOU M, ZUO J, *et al.*. Infrared and Raman spectral analysis for the corn seed[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(11):1636-1638. (in Chinese)
- [16] 王拓, 戴连奎, 马万武. 拉曼光谱结合后向间隔偏最小二乘法用于调和汽油辛烷值定量分析[J]. *分析化学*, 2018, 46(4):623-629.
- WANG T, DAI L K, MA W W. Quantitative analysis of blended gasoline octane number using Raman spectroscopy with backward interval partial least squares method[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(4):623-629. (in Chinese)
- [17] 张季, 王迪, 张德明, 等. 硼酸盐晶体 MBPO₅ (M = Sr, Ba) 高温拉曼光谱研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(4):553-557.
- ZHANG J, WANG D, ZHANG D M, *et al.*. High temperature Raman spectra study on borophosphates MBPO₅ (M = Sr, Ba) [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, 42(4):553-557. (in Chinese)
- [18] 张季, 王迪, 张德明, 等. BaBPO₅晶体晶格振动光谱研究与第一性原理计算[J]. *物理学报*, 2013, 62(3):037802.
- ZHANG J, WANG D, ZHANG D M, *et al.*. Vibrational spectra and first principles calculation of BaBPO₅ crystal[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(3):037802. (in Chinese)
- [19] 王迪, 张德明, 张季, 等. 碱金属阳离子对[B₃O₇]型非线性光学晶体结晶习性的影响[J]. *物理学报*, 2013, 62(15):154203.
- WANG D, ZHANG D M, ZHANG J, *et al.*. The influence of alkali metal ions on crystallization habits of nonlinear optical crystal containing [B₃O₇] groups[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(15):154203. (in Chinese)
- [20] 李丽霞, 腾冰, 董胜明, 等. 非线性光学晶体三硼酸铋的拉曼光散射[J]. *功能材料*, 2002, 33(6):673-674.
- LI L X, TENG B, DONG SH M, *et al.*. Raman spectra of a nonlinear optical crystal: bismuth triborate[J]. *Journal of Functional Materials*, 2002, 33(6):673-674. (in Chinese)

作者简介:



孙桂芳(1970—),女,山东聊城人,硕士,副教授,主要从事新型材料物性研究。E-mail:sunguifang@lcu.edu.cn