

KH₂PO₄ 晶体的太赫兹-紫外光谱

侯碧辉¹, 王雅丽², 常新安¹, 李顺锁¹, 赵国忠³, 郝伟¹

1. 北京工业大学应用数理学院, 材料科学与工程学院, 北京 100124
2. 中国科学院研究生院材料科学与光电技术学院, 北京 100049
3. 首都师范大学物理系, 北京 100037

摘 要 实验测量了室温下磷酸二氢钾 KH₂PO₄ (KDP) 晶体 0.2~1.6 THz 的时域光谱, 以及 50~4 000 cm⁻¹ 范围内的远红外光谱, 200~2 000 nm 的紫外-可见-红外光谱。KDP 晶体的禁带宽度是 5.91 eV。在测量范围内有一个很宽的声子吸收带。从 0.2~205.5 THz 吸收系数在 35~80 cm⁻¹, 声子吸收的低频端小于 0.2 THz。最高的纵光学模声子的频率 ν_{LO} 大约是 205.5 THz, 由此求出这支声子的 H—O 键的力常数为 13.13 N·cm⁻¹。

关键词 THz 光谱; 红外-紫外光谱; KH₂PO₄ 晶体; 声子吸收

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)11-2881-04

引 言

超快激光技术的迅速发展, 为 THz 波 (1 THz = 10¹² Hz) 脉冲的产生提供了稳定可靠的激光光源^[1], 使 THz 波的研究和应用成为一个迅速发展的前沿领域, 受到人们的普遍关注^[2]。THz 光谱涉及材料特性的重要信息^[3], 成为红外光谱、拉曼光谱、中子衍射等实验方法的互补技术^[4], 在凝聚态物理的研究中占有重要的位置。

磷酸二氢钾 KH₂PO₄ (KDP) 晶体是 20 世纪 40 年代出现的一种可见与近红外波段的光学晶体, 是具有多功能性质、非常优良的电光非线性光学晶体材料。其光学特性在国内外有大量的文献报道^[5-8]。KDP 晶体低温下是铁电体, 其铁电-顺电转变温度 T_c 为 123 K^[9]。

高质量、大尺寸且具有良好光学均匀性的 KDP 晶体易于从水溶液中生长。它是一种水溶性晶体, 晶体中虽然不含结晶水, 但易于潮解, 使用温度较低, 致使它在应用上受到一定的限制。

本文主要研究 KDP 晶体的 THz 光谱特性, 在一定程度上填补了 KDP 晶体在太赫兹波段的相关数据, 为拓宽 KDP 晶体的实际应用提供了实验依据。为了较全面地分析了解 KDP 晶体的物理性质和能带结构, 还对样品进行了红外-可见光-紫外光谱的实验测量。

1 实 验

本实验所用的 KDP 晶体样品是用传统的降温法生长的。由于其水溶性, 切割和抛光过程都要避水。样品用 X 射线衍射法定向, 沿着 (001) 面切割并两面抛光。样品厚度是 1.447 mm。薄片尺寸 10 mm×14 mm。

THz 时域光谱是在首都师范大学的 THz 时域光谱系统测量的^[10]。通过分析傅里叶振幅谱可以得出测量的有效频率范围是 0.2~1.6 THz。

紫外-可见-近红外光谱是用日本岛津 (Shimadzu) 公司的光谱分析仪在室温下测得的, 测量的波长范围是 200~2 000 nm (低频端相当于 5 000 cm⁻¹)。

中红外和远红外光谱是用 BRUKER 公司的 VERTEX 80/80v FTIR 光谱仪测得的, 测量范围为 50~4 000 cm⁻¹, 为了减小水蒸气对红外光谱的吸收影响, 这一波段的实验是在抽真空的状态下进行的。

2 结果和分析

KDP 晶体在室温下属于四方晶系, 晶格常数 $a = b = 0.7453$ nm, $c = 0.6975$ nm, 晶体密度是 $\rho = 2.3325$ g·cm⁻³^[11]。KDP 晶体是以离子键为主体的多键型晶体, 四面体 [PO₄]³⁻ 是晶体的基本结构单元, 四面体之间是由氢键联

收稿日期: 2009-12-12, 修订日期: 2010-03-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2007CB310401) 和中国科学院研究生院院长基金项目资助

作者简介: 侯碧辉, 女, 1946 年生, 北京工业大学应用数理学院教授 e-mail: houbh@bjut.edu.cn

结在一起的, 形成 $[\text{H}_2\text{-PO}_4]^-$ 结构基元, 在 K^+ 周围有 8 个氧原子与 8 个 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体相连。所有氢键几乎都和 C 轴垂直。如果把 KDP 晶体看成是由络合阴离子基团 $[\text{H}_2\text{-PO}_4]^-$ 和阳离子 K^+ 组成, 则 KDP 晶体可以视为离子晶体, 阴离子基团 $[\text{H}_2\text{-PO}_4]^-$ 的内部主要为共价键, 而外部为离子键, 阴离子基团的振动频率主要取决于内部的共价键, 同时也受到外界晶体电场环境的影响。

紫外-可见-红外波段实验测量了 KDP 晶体的透射率 $T(\lambda)$ 和反射率 $R(\lambda)$ 光谱, 如图 1(a) 和 (b) 所示。由二者计算得出晶体的吸收系数曲线 $\alpha(\lambda)$, 如图 1 中 (c) 所示。从图 1(a) 可以看出 KDP 晶体的透射率 $T(\lambda)$ 从波长 200~472 nm 迅速增加, 而在 472~1 262 nm 范围 $T(\lambda)$ 高达 90%, 又在 1 262~1 600 nm 迅速下降。KDP 晶体良好的透过光波段基本在 210~1 600 nm 波长范围。在透射率 $T(\lambda)$ 曲线中, $T(\lambda)$ 的陡直部分与波长 λ 轴的交点 (210 nm) 确定为样品电子本征跃迁的吸收边的位置, 所对应的能量即为带隙 E_g , 当光子能量大于晶体材料的电子能带隙时, 大量电子吸收光子能量从价带跃迁到导带, 表现为透射率锐减, 趋近于零; 而吸收率剧增, 晶体对紫外波段 200~300 nm 区间的光有很强吸收。KDP 晶体的吸收边在 210 nm 处, 禁带宽度为 5.91 eV。在波长 200~1 600 nm 范围反射率 $R(\lambda)$ 小于 10%, 如图 1

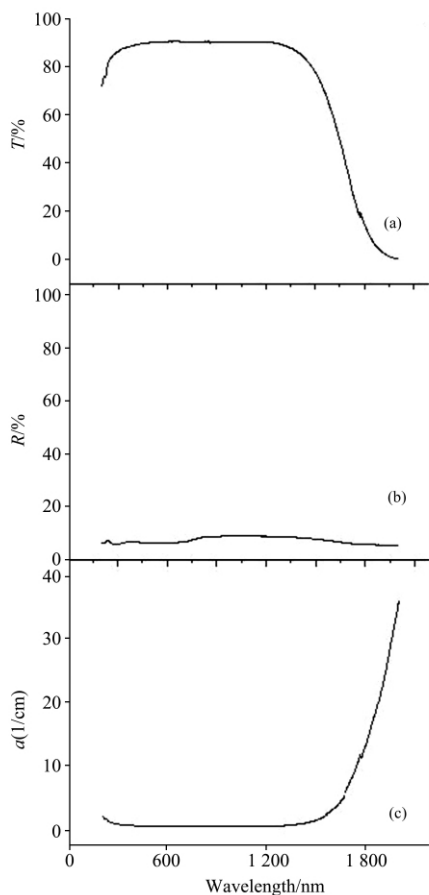


Fig 1 Spectra curves of KDP in ultraviolet-visible-infrared band

(a): Transmittance $T(\lambda)$; (b): Reflectance $R(\lambda)$;
(c): Absorption coefficient $\alpha(\lambda)$

(b) 所示。

KH_2PO_4 晶体每个基元有 4 个分子, 每个基元有 32 个原子 96 个振动模式, 其中 3 个声学模, 31 个纵光学模和 62 个横光学模。在图 1 中除了高频端可以得出 KDP 晶体的禁带宽度是 5.91 eV 外, 还可以发现在低频端 KDP 晶体的晶格吸收(或者说是声子吸收)的吸收边, 从波长 1 460 nm 处吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 剧增, 也就是说 KDP 晶体的最高一支纵光学模式 L_0 的波长大约是 1 460 nm, 对应于角频率 ω_{L0} 是 1 291 THz, 频率 ν_{L0} 是 205.5 THz。而其余 92 支光学声子的吸收都在波长 1 460 nm 以上, 相当于频率 205.5 THz 以下。

对于三维离子晶体找出任意一个正负离子对排列的晶向, 整个晶体所有的离子都一定在这个晶向的某个一维链上, 而且每个离子只出现一次, 整个晶体就是这样的一维链的集合。这与晶体的拉曼光谱实验中得出的大多是一维不可约表示的散射峰是一致的。采用一维双原子链模型进行定性分析不失是一种简便的方法。由固体物理基本知识可知一维双原子链可以看作最简单的复式晶格, 质量分别为 m 和 M 的双原子链, 晶格常数为 a , 可求出光学声子与声学声子的色散关系为^[12]

$$\omega_{\pm}^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 \left(\frac{aq}{2} \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

晶体样品在 k 空间的布里渊区的大小是与晶格常数有关的, 而声子的量子化状态点——波矢是与样品的尺寸有关的。晶格常数 $a=b=0.7453$ nm, $c=0.6975$ nm。在 k 空间布里渊区的范围为 $q_z = \pm\pi/c = \pm 4.50 \times 10^7$ cm⁻¹, $q_x = \pm\pi/a = \pm 4.26 \times 10^7$ cm⁻¹。样品尺寸 L_a 和 L_b 在 10 mm 数量级。在 (001) 面内的声子数目约 $n_1 = n_2 = L_a/a = 1.0 \times 10^7$, $n_3 = L_c/c = 2.1 \times 10^6$, 即在 k 空间布里渊区的声子数目约 $10^6 \sim 10^7$ 量级。这样 z , x 和 y 方向的最小量子化波矢为 $q_{\min z} = 2\pi/L_a = 7.85$ cm⁻¹ 和 $q_{\min z} = 2\pi/L_c = 43.4$ cm⁻¹, 可以看出这里一个量子化波矢对应的光子能量大约在 0.2~2 THz 量级。与布里渊区的范围 10^7 cm⁻¹ 相比, THz 光谱测到的光学声子吸收几乎在波矢 $q=0$ 的附近。(1) 式在 $q=0$ 时,

$$\beta = 2(\pi\nu_+)^2 \frac{mM}{m+M} \quad (2)$$

这表示振动频率是与原子间的力常数 β 成正比, 原子间距越小力常数就越大。而振动频率与正负离子的有效质量成反比, 原子量小的正负离子对相应的声子频率高。最高的频率 ν_{L0} (205.5 THz) 应当对应 KH_2PO_4 晶体中具有最短的 H—O 键的伸缩振动模, 这样由 (2) 式可以求出这对 H—O 键的力常数为

$$\beta_{\text{H-O}} = 2\pi^2 \nu_+^2 \frac{A_1 A_2}{(A_1 + A_2) N_A} =$$

$$13.13 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 13.13 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$$

其中, H 原子量 $A_1 = 1.008$ g · mol⁻¹ (电负性 2.15), O 原子量 $A_2 = 16.00$ g · mol⁻¹ (电负性 3.5), 阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol⁻¹。从 (2) 式可以看出, 同样是 H—O 键, 不同的本征振动频率 ν , 求出的力常数 β 是不同的, 振动频率 ν 相差一个数量级, 力常数 β 就会相差两个数量级。要在 THz-红外光谱中逐一分辨出 31 个纵光学模和 62 个横光学

模是很困难的, 拉曼光谱能有些可借鉴的信息。

图 2 的左边是样品的远红外光透射谱 $T(\lambda)$, 右边是拼合的图 1(a)。样品的远红外实验测量的波长的倒数 $1/\lambda$ 为 $65 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 相当于 $1.95 \sim 120\text{ THz}$ 。在这个波段样品的透射率很低, 小于 35%, 表明声子吸收较大。从图 2 看有一个测量的空缺带是 $4\,000 \sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$, 相当于频率 $120 \sim 150\text{ THz}$, 但不影响我们对样品在远红外-中红外-近红外-紫外范围的透射率 $T(\lambda)$ 曲线的了解。

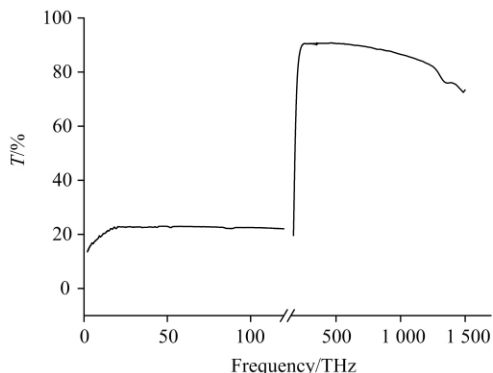


Fig 2 Transmittance spectrum $T(\lambda)$ curve of KDP

Left: from far-infrared to mid-infrared band;
Right: from near-infrared to ultraviolet band

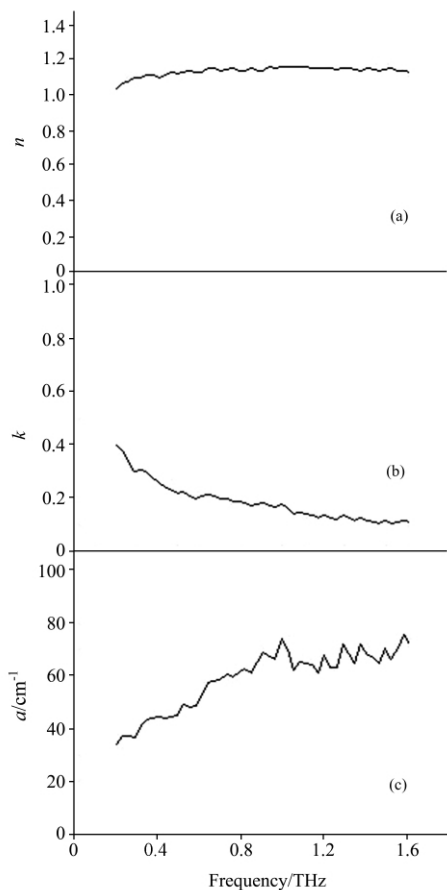


Fig 3 Spectra curves of KDP in THz band

(a): Refractive index curve $n(\nu)$; (b): Extinction coefficient $\kappa(\nu)$; (c): Absorption coefficient $\alpha(\nu)$

KDP 晶体的 THz 时域光谱是在室温下测得的。实验测量得到了 THz 辐射脉冲的时域参考波形和透过样品后的信号波形。图 3 是经傅里叶变换和计算得到的晶体的光学函数^[13]: 折射率 $n(\nu)$, 消光系数 $\kappa(\nu)$ 和吸收系数 $\alpha(\nu)$ 。由图 3(a) 可看出随着频率由 0.2 THz 增加到 1.0 THz , KDP 晶体的折射率 $n(\nu)$ 在 $1.04 \sim 1.16$ 范围不断增加; 而在 $1.16 \sim 1.6\text{ THz}$ 范围内折射率是几乎不变的。消光系数 $\kappa(\nu)$ 则是随着频率的增加不断下降, 如图 3(b) 所示。在图 3(c) 中可以看到吸收系数 $\alpha(\nu)$ 大于 30 cm^{-1} , 且 $\alpha(\nu)$ 随频率增大而单调增大。在频率是 1.0 THz 时, 吸收系数 $\alpha(\nu)$ 是 60 cm^{-1} ; 在频率是 1.6 THz 时, 吸收系数 $\alpha(\nu)$ 是 75 cm^{-1} 。

计算求出的 KDP 晶体的介电函数的实部 $\epsilon_1(\nu)$ 和虚部 $\epsilon_2(\nu)$ 如图 4 所示。其中介电函数实部 $\epsilon_1(\nu)$ 在 $0.9185 \sim 1.325\text{ THz}$ 频率范围内变化不大, 大约为 1.3 。平稳的 $\epsilon_1(\nu)$ 对比样品较大的吸收系数, 表明这个波段的吸收是声子吸收。介电函数虚部 $\epsilon_2(\nu)$ 随着频率增加从 0.8322 (在 0.2 THz) 下降到 0.2430 (在 1.6 THz)。由于消光系数 k 小于 1 , 所以 $\epsilon_1(\nu)$ 几乎正比于 $n(\nu)^2$, $\epsilon_1(\nu)$ 曲线与 $n(\nu)$ 曲线形状相似。

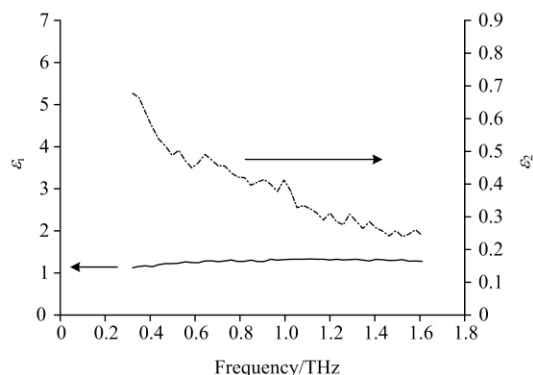


Fig 4 Real and imaginary part of dielectric function

图 5 是将图 1(c) 和图 3(c) 拼合以便形象地了解声子吸收。虽然由于远红外波段只测了透射谱, 没测反射谱, 不能求出其吸收系数。但从图 5 仍能看出样品的声子吸收带的情况, 从 $0.2 \sim 205\text{ THz}$ 都有声子吸收。声子吸收的低频端小于 0.2 THz 。与图 2 相似, 图 5 也有测量的空缺带 $4\,000 \sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$, 但声子吸收的最高频率 $\nu_{LO} = 205.5\text{ THz}$ 已测到, 这是分析声子吸收带的关键信息。

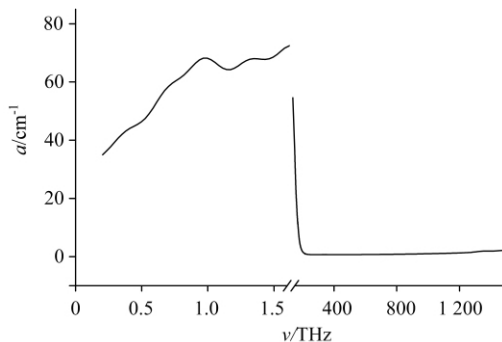


Fig 5 Absorption coefficient $\alpha(\nu)$ spectrum of KDP

3 结 论

KDP 晶体的禁带宽度是 5.91 eV。KDP 晶体在 0.2~205.5 THz 之间有一个很宽的声子吸收带, 吸收系数在 35~80 cm⁻¹, 声子吸收的低频段小于 0.2 THz。介电函数实部 $\epsilon_1(\omega)$ 在 0.918 5~1.325 THz 频率范围内变化不大, 大约为 1.3, 这种晶体有可能用于 THz 频率范围的衰减器之类的元

件或器件。

从上述研究看出, 虽然 THz 光谱涉及的是材料的晶格振动, 但其频率范围是很窄的, 要比较全面地研究材料的晶格振动, 特别是声子吸收的概况, 必须测量更宽频率范围的光谱, 包括微波, 远红外-红外-可见-紫外。有条件的话在每个波段都要测出至少两种光谱, 如反射谱和透射谱, 才能进行确定性的分析。

参 考 文 献

- [1] Verghese S, McIntosh K A, Brown E R. IEEE Trans. Microwave Theory and Techniques, 1997, 45: 1301.
- [2] WANG Shao-hong, XU Jing-zhou, WANG Li, et al(王少宏, 许景周, 汪 力, 等). Physics(物理), 2001, 31(10): 612.
- [3] YU Bin, HUANG Zhen, WANG Xiao-yan, et al(于 斌, 黄 振, 王晓燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(9): 2334.
- [4] ZHANG Lei, XU Xin-long, LI Fu-li(张 蕾, 徐新龙, 李福利). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2005, 22(2): 129.
- [5] De Mange P, Carr C W, Radousky H B, et al. Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2004, 5337: 47.
- [6] Sapaev U K, Kutzner J, Finsterbusch K. Optical and Quantum Electronics, 2005, 37: 515.
- [7] Focht G, Downer M C. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1988, 24: 431.
- [8] Yoshimi Kawahata, Yasunori Tominaga. Solid State Communications, 2008, 145: 218.
- [9] Koval S, Kohanoff J, Migoni R L, et al. Computational Materials Science, 2001, 22: 87.
- [10] YUE Wei-wei, WANG Wei-ning, ZHAO Guo-zhong, et al(岳伟伟, 王卫宁, 赵国忠, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2005, 54: 3094.
- [11] ZHANG Ke-cong, WANG Xi-min(张克从, 王希敏). Materials Science of Nonlinear Optical Crystal(非线性光学晶体材料科学·第 2 版). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2005. 117.
- [12] Kittel C. Introduction to Solid State Physics, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, 1986. 90.
- [13] DENG Yu-qiang, XING Qi-rong, LANG Li-ying, et al(邓玉强, 邢岐荣, 郎利影, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2005, 54: 5224.

THz-Ultraviolet Spectra of KDP Crystal

HOU Bi-hui¹, WANG Ya-li², CHANG Xin-an¹, LI Shun-suo¹, ZHAO Guo-zhong³, HAO Wei¹

1. College of Applied Sciences, College of Material Sciences and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China
2. College of Material Science and Opt-Electric Technology, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China

Abstract THz time domain spectrum of KH₂PO₄ crystal in the range from 0.2 to 1.6 THz, the far-infrared spectrum in the range from 50~4 000 cm⁻¹, and ultraviolet-visible-infrared spectrum in the range from 200~2 000 nm were measured at the room temperature. The energy band gap E_g of KH₂PO₄ Crystal is 5.91 eV. There is a wide band of the phonon absorption in the KDP crystal. The values of the absorption coefficient are 35~80 cm⁻¹ in the range from 0.2 to 205.5 THz. The end of the low frequency of the optical phonon model is smaller than 0.2 THz. The highest frequency ν_{LO} of the longitudinal optical phonon model LO is about 205.5 THz, and the force constant K of H—O ionic chemical bond stretch vibration from the ω_{LO} was calculated to be 13.13 N·cm⁻¹.

Keywords THz spectrum; Infrared-ultraviolet spectrum; KH₂PO₄ crystal; Phonon absorption

(Received Dec. 12, 2009; accepted Mar. 16, 2010)