

BGO 晶体生长固液边界层结构的微区研究

张霞¹, 万松明¹, 殷绍唐¹, 尤静林², 陈辉², 赵思杰², 张庆礼¹

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031; 2. 上海大学上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200072)

摘要: 研究了 BGO 晶体固/液边界层及其两侧晶体和熔体的高温拉曼光谱, 分析了 BGO 晶体生长固/液边界层以及边界层两侧晶体和熔体的结构特征。结果显示, 桥氧键 Bi-O-Ge 和 O-Bi-O 在晶体和边界层中都存在, 而在熔体中消失。说明 $[\text{GeO}_4]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 结构基团在晶体及边界层中都存在, 边界层中的结构已接近晶体结构; 但在熔体中 $[\text{GeO}_4]$ 结构基团和 Bi^{3+} 却是两种独立的存在, 长程有序的晶体结构消失。并首次报道了 BGO 晶体固/液边界层的厚度约为 $50\mu\text{m}$ 。

关键词: 固/液边界层; 高温拉曼光谱; BGO 晶体; 实时观测

中图分类号: O78

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2007)06-1245-04

Analysis on Raman Spectra of Growth Solid-liquid Boundary Layer of BGO Crystal

ZHANG Xia¹, WAN Song-ming¹, YIN Shao-tang¹, YOU Jing-lin², CHEN Hui²,
ZHAO Si-jie², ZHANG Qing-li¹

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Shanghai Enhanced Laboratory of Ferro-metallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(Received 27 March 2007, accepted 16 April 2007)

Abstract: The high-temperature Raman spectra of the growth solid-liquid boundary layer of BGO crystal were studied. The structure characters in boundary layer, melts and crystal were analyzed. The results show that there exists $[\text{GeO}_4]$ polyhedral structure and Bi ion independently in BGO melt. The bridge bonds Bi-O-Ge and O-Bi-O are present in both the crystal and boundary layer, but disappear in the melt. The structure of the growth solid-liquid boundary layer is similar to that of BGO crystal. In the melt, the long-range order structure of the crystal disappears. Finally, we obtained the thickness of the growth solid-liquid boundary layer of BGO crystal for first time, it is about $50\mu\text{m}$.

Key words: solid-liquid boundary layer; high temperature Raman spectra; BGO crystal; in-situ observation

1 引 言

晶体生长是一个复杂的界面相变过程, 而母相界面边界层的结构和性质, 对生长基元的形成和晶体表面形态, 以及对晶体生长机制的影响起着关键的作用^[1]。晶体从溶液中生长时, 紧靠晶/液界面存在着溶质浓度发生剧变的流体层称为晶体生长边界层^[2]。而对于晶体在熔体中生长的情况, 靠近固/液界面是一个结

收稿日期: 2007-03-27; 修订日期: 2007-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50472104)资助项目

作者简介: 张霞(1979-), 女, 山东省人, 博士生。E-mail: zhxialaser@aiofm.ac.cn

构发生变化的特殊层面,即晶体生长固/液边界层。所以我们从结构的角对这一特殊层面进行分析,为揭示熔体法晶体生长的机理,促进晶体生长理论的发展提供科学依据。由于熔体法晶体生长环境的特殊,我们选用拉曼光谱法进行研究。

拉曼光谱是研究物质微观结构极其重要的手段之一。近年来,拉曼光谱技术在研究晶体结构、熔体结构及晶体生长领域不断有新的进展。于锡玲等人研究了 KDP 晶体和晶体生长边界层的结构及其演变过程^[21]。尤静林等人实时测量了 BBO 晶体及其熔体的拉曼光谱,并阐明了 BBO 晶体在 1273 ~ 1300K 范围内的相变过程^[3]。刘晓静等人测定了 TeO₂ 晶体的固/液边界层的高温拉曼光谱,并提出熔体中可能的结构单元^[4]。以此为基础,本文选取 BGO 为研究对象,着重研究了其固/液边界层及其两侧晶体和熔体的拉曼光谱。

Bi₄Ge₃O₁₂ 晶体(简称 BGO 晶体)是一种性能良好的闪烁晶体,在高能物理、空间科学、核医学等方面有着广泛的应用^[5]。该晶体属于立方晶系,闪铋矿结构, *I*43*d* 空间群, *43m* 点群,晶胞常数为 1.052nm, 单位晶胞中有 4 个分子。由群论分析得 Bi₄Ge₃O₁₂ 的光学声子表达式为 4A₁ + 5A₂ + 9E + 14F₁ + 14F₂, 其中属拉曼活性的有 4A₁ + 9E + 14F₂^[6]。

2 实验

实验中所采用的光谱仪为上海大学钢铁冶金重点实验室的高温拉曼光谱仪(JY U1000),激光光源为 LD 泵浦脉冲激光器,输出波长为 532nm,功率为 0.2W。光路采用背散射共焦收集系统,聚焦于单色仪的入射狭缝上,狭缝宽度为 300μm。出口狭缝的光谱信号则采用时间分辨探测方式采集^[7]。拉曼光谱的测量精度为 ±1cm⁻¹,重复性为 ±0.1cm⁻¹。

将 BGO 晶体沿[100]方向切成 5mm × 10mm × 1.2mm 的长方体块,置于我们自行设计的具有三维温度梯度的微型晶体生长装置内。本装置采用了程序控制,可以实现晶体生长和熔化过程的动态平衡,获得稳定的晶体生长固液边界层。

首先测量了 BGO 常温下的拉曼光谱(见图 2)。然后实时测量了晶体生长边界层及边界层两侧的高温熔体和高温晶体的拉曼光谱,测量点位置以及对应于各个测量点的光谱见图 3 和图 4。

3 结果与讨论

图 2 为 BGO 晶体在室温下的拉曼光谱,根据晶体结构对称性与晶体拉曼光谱的关系,并参考文献报道对其进行了解析(见表 1),可以看出 BGO 晶体中主要存在 [GeO₄] 四面体和 [BiO₆] 畸变八面体结构。

实时测量了晶体生长边界层及边界层两侧高温熔体和高温晶体的拉曼光谱,在测量过程中激光光斑聚焦在晶体上,移动显微平台,测量点从晶体侧 a 点开始,按图 3 所示距离向熔体侧推进依次测量 b ~ e 点的拉曼光谱。图 4 为实时测得 BGO 晶体生长固/液边界层的拉曼光谱,其中谱线 c 为固/液边界层内某点的拉曼光谱,谱线 a、b 为晶体侧拉曼光谱,d、e 为熔体侧拉曼光谱。

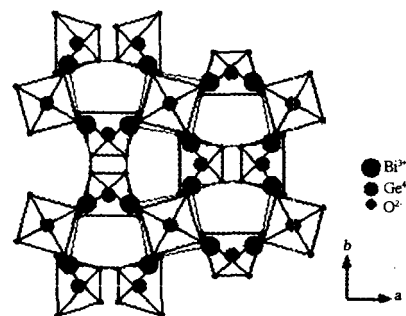


图 1 BGO 晶体结构示意图
Fig. 1 Crystal structure of BGO

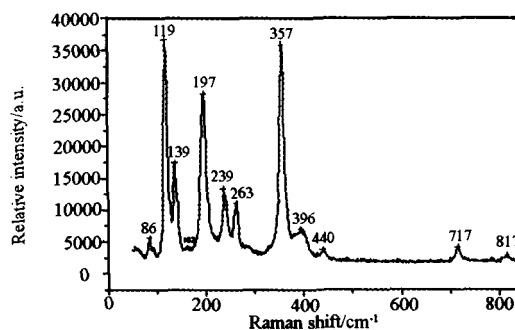


图 2 BGO 晶体的常温拉曼光谱
Fig. 2 Raman spectrum of BGO at room temperature

表1 BGO 晶体拉曼活性振动模式及相应拉曼峰值(包括实验值和计算值)

Table 1 Experimental frequencies, calculated frequencies, symmetry and type of the modes generating in the observed peaks in Raman spectra of BGO

Raman frequency/cm ⁻¹ calc. [8]	Raman frequency/cm ⁻¹ exper.	Symmetry	Possible assignment
86	86	FTO	Bi, O and Ge vibrations
115	119	E	Bi-O-Ge bond bending
155	139	FTO	GeO ₄ translations
168	163	FLO	
208	197	A	Ge-O bond rocking, O-localised
224	239	FLO	GeO ₄ rocking
262	262	E	Bi-O-Bi and O-Bi-O bond bending
315	357	A	Bi-O bond stretching
351	396	FTO	O-Ge-O bond bending
449	440	FTO	
717	717	E	Ge-O bond stretching
795	817	A	

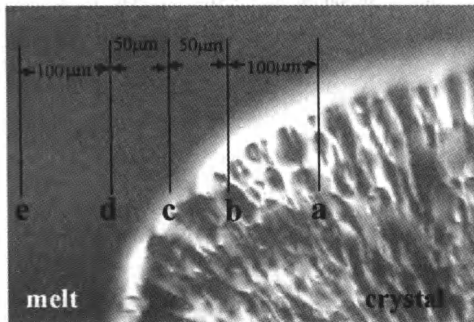


图3 BGO 晶体生长固/液边界层位置和测量点位置示意图

Fig. 3 The positions of measuring points and solid-liquid boundary layer of BGO crystal

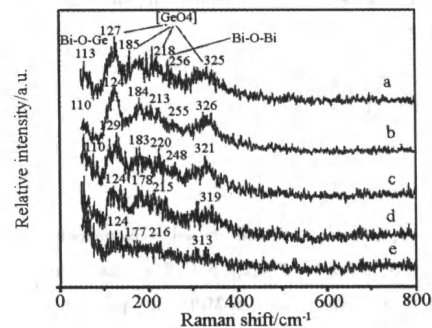


图4 边界层及其两侧的高温熔体和高温晶体的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra on boundary layer, and adjacent crystal and melt a, b; high temperature crystal; c; boundary layer; d, e; high temperature melt

根据图4中谱线可得出边界层附近拉曼光谱及微观结构变化规律如下:

(1) [GeO₄] 中 Ge-O 键伸缩振动和 O-Ge-O 键的弯折振动以及 [GeO₄] 四面体的摆动特征峰 (127cm⁻¹, 185cm⁻¹, 218cm⁻¹, 325cm⁻¹) 在晶体侧、边界层及熔体侧都存在, 说明 [GeO₄] 结构基团在晶体侧、边界层及熔体中都存在;

(2) [BiO₆] 中 Bi-O 键伸缩振动 (315cm⁻¹) 和 Bi-O-Bi、O-Bi-O 键弯折振动的特征峰 (256cm⁻¹) 在晶体及边界层中都存在, 但在熔体都不存在, 说明在熔体中 [BiO₆] 结构基团已不存在, Bi³⁺ 是以游离离子的状态存在。在熔体中 [GeO₄] 结构基团和 Bi³⁺ 是两种独立的存在, 长程有序的晶体结构消失;

(3) 桥氧键 Bi-O-Ge (113cm⁻¹) 和 O-Bi-O 的振动峰 (256cm⁻¹) 在晶体侧及边界层中都存在, 而在熔体中消失。说明在边界层中 [GeO₄] 四面体之间由 Bi³⁺ 离子经桥氧键联接起来形成生长基元, 边界层中的结构基团已经接近晶体结构;

(4) 根据实时观测的结果, 由 Bi-O-Ge 和 O-Bi-O 键的振动峰消失/出现的位置, 可以判断出 BGO 晶体固/液边界层厚度约为 50μm。

4 结 论

在 BGO 晶体生长过程中, 桥氧键 Bi-O-Ge 和 O-Bi-O 在晶体侧和边界层中都存在, 而在熔体中消失;

[GeO₄]结构基团在晶体侧、边界层中和熔体侧都存在。这说明在熔体中[GeO₄]结构基团和Bi³⁺是两种独立的存在,长程有序的晶体结构消失。在边界层中,[GeO₄]结构基团由桥氧键联结逐渐形成晶体生长结构基元,边界层中的结构基团已经接近晶体结构。根据桥氧键消失的位置,首次测定出BGO晶体生长边界层的厚度约为50μm。

参 考 文 献

- [1] 于锡玲. 晶体生长机理研究的新近发展[J]. 中国科学基金,2002,16(4):215-218.
- [2] 于锡玲,尤静林,等. 晶/液界面边界层结构的微区研究[J]. 中国科学(E辑),2002,32(2):158-165.
- [3] You Jinglin, Jiang Guochang, et al. Temperature-dependent Raman Spectra and Microstructure of Barium Metaborate Crystals and Its Melts[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2002, 19(2):205-207.
- [4] 刘晓静,仇怀利,等. 二氧化碲晶体的 Raman 光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2003,23(3):484-486.
- [5] 廖晶莹,叶崇志,等. 锗酸铋闪烁晶体的研究综述[J]. 化学研究,2004,15(4):52-58.
- [6] Beneventi P, et al. A Raman Spectra of Bi₄(Ge_xSi_{1-x})₃O₁₂ Crystal[J]. *Solid State Communication*, 1995, 93(2):143-146.
- [7] 尤静林,黄世萍,童朝阳,余员鲲,蒋国昌. 高温拉曼光谱仪[J]. 光学仪器,1999,21:21-26.
- [8] Mihailova B, Toncheva D, Gospodinov M, Konstantinov L. Raman Spectroscopic Study of Mn-doped Bi₄Ge₃O₁₂[J]. *Solid State Communications*, 1999, 112:11-15.

(上接第1252页)

参 考 文 献

- [1] Ponce F A, Bour D P. Nitride-based Semiconductors for Blue and Green Light-emitting Devices[J]. *Nature*, 1997, 386: 351-359.
- [2] Nakamura S, Fasol G, Pearton S J. The Blue Laser Diode[M]. 2nd Edition, New York: Springer, 2000.
- [3] Nishida T, Kobayashi N. Ten-Milliwatt Operation of an AlGaN-Based Light Emitting Diode Grown on GaN Substrate[J]. *Phys. Status Solidi (a)*, 2001, 188: 113-116.
- [4] Hellman E S, Liliental-weber Z, Buchanan N E D. Epitaxial Growth and Orientation of GaN on (100) γ-LiAlO₂[J]. *MRS Internet J. Nitride Semic. Res.*, 1997, 2: 30-40.
- [5] Waltereit P, Brandt O, Trampert A, et al. Nitride Semiconductors Free of Electrostatic Fields for Efficient White Light-emitting Diodes [J]. *Nature*, 2000, 406:865-868.
- [6] Waltereit P, Brandt O, Ramsteiner M, et al. Growth of M-plane GaN(1100): a Way to Evade Electrical Polarization Imnitrdes [J]. *Phys. Stat. Sol.*, 2000, 180:133-138.
- [7] Waltereit P, Brandt O, Ramsteiner M, et al. M-plane GaN(1100) Grown on γ-LiAlO₂(100): Nitride Semiconductors Free of Internal Electrostatic Fields [J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, 227-228:437-441.
- [8] Beckerman S J, Ford R B, Nemeth M T. Conversion of Gamma Lithium Aluminate to Lithium Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate[J]. *Powder. Diffr.*, 1996, 11: 312-317.
- [9] Cockayne B, Lent B. The Czochralski Growth of Single Crystal Lithium Aluminate, LiAlO₂[J]. *J. Cryst. Growth*, 1981, 54:546-550.
- [10] Lee J W, Pearton S J, Abernathy C R et al. Patterning of LiGaO₂ and LiAlO₂ by Wet and Dry Etching[C]. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1997, 449: 1041-1046.
- [11] Novoselov A, Pajaczowska A. Dissociation of LiAlO₂ and LiGaO₂[J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1998, 33(6):949-953.
- [12] Kück S, Hartung S. Comparative Study of the Spectroscopic Properties of Cr⁴⁺-doped LiAlO₂ and LiGaO₂[J]. *Chemical Physics*, 1999, 240: 387-401.
- [13] Zou J, Zhou S M, Li Y, et al. Spectra Analysis of a Novel Ti-Doped LiAlO₂ Single Crystal[J]. *J. Chin. Phys. Lett.*, 2005, 22(10):2622-2625.
- [14] 孙洋,董亚明,陈勇华,等. 新型掺杂LiAlO₂晶体衬底研究[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5):1085-1089.
- [15] Xu K, Xu J, Deng P Z, et al. γ-LiAlO₂ Single Crystal: a Novel Substrate for GaN Epitaxy[J]. *J. Crystal Growth*, 1998, 193: 127-132.
- [16] 邹军,彭观良,陈俊华,等. γ-LiAlO₂晶体的退火研究[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(6):922-925.