

BSO 晶体生长固/液边界层结构的实时观测研究

仇怀利¹, 王爱华¹, 尤静林², 陈辉², 殷绍唐¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

2. 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海大学, 上海 200072

摘要 实时测量 BSO 晶体水平区熔法生长过程中, 研究固/液边界层以及边界层两侧的晶体和熔体的显微拉曼光谱, 晶体生长固/液边界层以及边界层两侧的熔体和晶体的结构特征, 生长基元结构从熔体结构经边界层过渡到晶体结构的变化过程。结果显示, BSO 熔体中存在 Bi_3O_4 和 $[\text{SiO}_4]$ 的键合结构; Bi_3O_4 分子基团在固/液边界层聚合形成 $[\text{BiO}_7]$ 八面体单体、多聚体, 与 $[\text{SiO}_4]$ 结构基团联结, 在通过固/液边界层时进入格位。

关键词 实时; 固/液边界层; 结构; 显微高温拉曼光谱; BSO 晶体

中图分类号: O782 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)04-0529-03

引言

长期以来, 人们把对晶体生长机理研究的注意力放在界面结构模型的研究上。这些模型在研究晶体生长时, 将晶体生长简化为离子晶体中的简单生长过程, 往往把生长基元或是简化成质点, 或是简化成圆球。这些模型可以定性地解释一些生长现象。但是, 这些模型所描述的晶体生长状况和实际晶体生长仍有很大差异。而直接观测晶体生长时溶液、熔体和晶体生长边界层的结构, 可以为研究晶体生长机理提供一个新途径。过去由于技术上的原因, 对于晶体生长这个微观结构变化过程很难进行直接观测, 尤其是高温熔体法生长的晶体。至于生长基元究竟是原子或分子以及它的结构形式如何, 国内外的文献报道甚少^[1]。如今, 激光显微高温拉曼光谱法使这种直接观测成为可能。

拉曼光谱法是研究物质结构的一种常用有效的分析方法。激光显微高温拉曼光谱仪配备空间分辨探测系统, 运用自行设计制作的显微拉曼高温热台^[2], 实现了对晶体生长固/液边界层结构进行实时测量。作者选取 BSO 晶体^[3]作为研究对象, 重点对晶体生长固/液边界层以及边界层两侧晶体和熔体的结构, 进行了显微拉曼光谱测量。研究了晶体、固/液边界层以及熔体的结构特征, 得到了生长基元从熔体到生长边界层内以及最终联接到晶格上的结构变化过程。

1 实验部分

一般熔体法晶体生长设备体积庞大, 提拉法晶体生长在

竖直方向进行, 而激光显微拉曼光谱在竖直方向上进行信号采集。我们根据水平区熔法晶体生长原理, 设计制作了具有三维温度梯度的显微高温热台^[2]。测量晶体生长固/液边界层的显微拉曼光谱时, 样品放置在高温热台内。热台采用程序控温, 可以实现晶体生长、熔化或处于动态平衡过程, 实时测量时界面位置基本处于稳定状态, 保证了显微高温拉曼光谱实时测量的顺利进行。

激光显微高温拉曼光谱测量时, 激发光源采用 Ar^+ -laser, 激发波长为 488 nm, 配备双联光栅和空间分辨探测系统^[4], 光路采用背散射和共焦收集并聚焦至 J.Y.U1000 型单色仪的入射狭缝上。单色仪最高分辨率 0.2 cm^{-1} , 实验测量时采用积分时间 2 s, 步长 2 cm^{-1} 。出口狭缝的光谱信号则相应采用时间分辨探测方式采集。实验仪器设备光路示意图如图 1。

BSO 晶体一般沿 $[110]$ 方向生长, 因此我们选择 $[110]$ 面来研究 BSO 晶体生长时固/液边界层的结构。将晶体切成 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$ 的长方体块, 放于高温热台的铂金舟(坩埚)内。程序控制加热功率, 使晶体一端熔化, 固/液界面出现在观察窗的合适位置。控制热台加热功率稳定, 可实现晶体生长与熔化的动态平衡, 以便对固液边界层实施显微拉曼光谱的观测。

首先测量了晶体在常温下的拉曼光谱(见图 2), 然后实时测量了晶体生长边界层以及边界层两侧的高温熔体和高温晶体的显微拉曼光谱, 测量点位置以及对应于各个测量点的光谱分别示于图 3, 图 4。

收稿日期: 2003-11-08, 修订日期: 2004-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(59832080)资助项目

作者简介: 仇怀利, 1977 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生

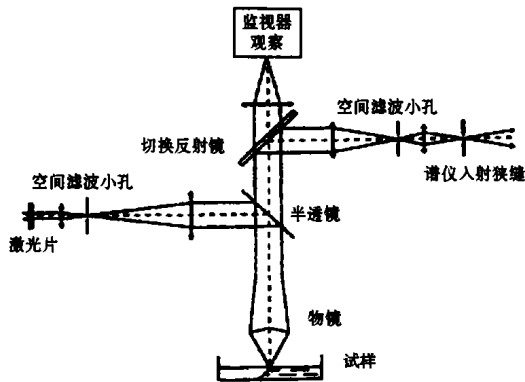


Fig. 1 Sketch of micro Raman instrument on solid-liquid measuring

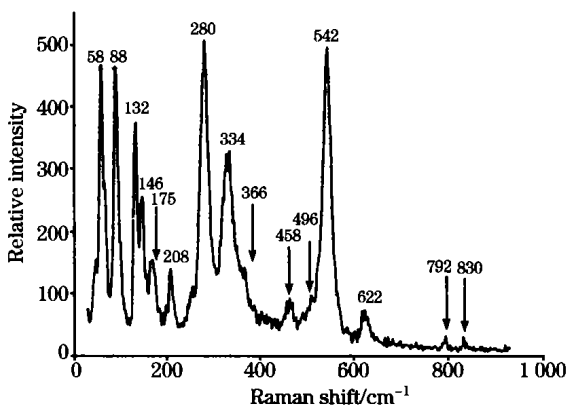


Fig. 2 Raman spectrum of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ at room temperature

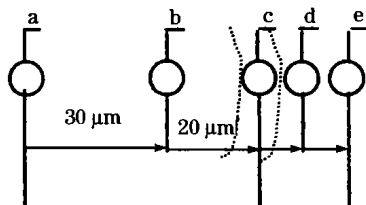


Fig. 3 Measuring point and solid-liquid boundary layer position of BSO crystal, "O" stands the beam focus size

2 结果与讨论

2.1 BSO 晶体常温拉曼光谱与结构特征

图 2 为 BSO 晶体常温下的拉曼光谱, 由图 2 可知, BSO 晶体中主要存在 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和畸变的 $[\text{BiO}_6]$ 八面体结构, 图中箭头所示为 $[\text{SiO}_4]$ 结构基团的振动模式, 其余谱峰主要为 $[\text{BiO}_6]$ 八面体结构基团的振动引起的^[5-9]。从图中可以看出, 晶体中所有属于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构基团的振动峰强度都比 Bi—O 键合组成的八面体结构基团振动谱峰弱, 这是因为拉曼光谱的相对强度与晶体中结构含量相关, BSO 晶体中 1 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构基团被 12 个 $[\text{Bi—O}_6]$ 八面体结构基团紧紧包围, 两种结构基团的摩尔含量比为 1:12。

2.2 BSO 晶体高温 Raman 特征

图 3 为测量时激光光斑所在位置和晶体生长固/熔边界层位置的示意图。由于激光的热效应, 激光光斑聚焦在晶体上, 致使该区域温度升高, 测量过程中边界层缓慢向晶体侧推进。

图 4 为从晶体经过边界层到熔体的 Raman 光谱, 与图 3 对应, 谱线 c 是固/液边界层的拉曼光谱, 谱线 a, b 为边界层晶体侧拉曼光谱, d, e 应为边界层熔体侧拉曼光谱。从晶体侧 a 点往熔体侧 e 点推移过程中, 随着测量点温度升高, 离子平衡键距增大, 离子间作用力减弱, 并且平衡键距和键角呈现具有一定宽度的分布, 在拉曼谱线中则表现为谱峰强度减弱, 半高宽展宽。由于 BSO 晶体中 Bi—O 绝大部分以离子键结合, 晶胞之间也是通过 Bi—O 键合来相互连接成晶体结构的, 当温度继续升高时, 这种晶胞之间的 Bi—O 键合将首先受到破坏, 也就是晶格大骨架受到破坏, 在熔体中将只存在局部的 Bi—O 键合基团以及 Si—O 的键合基团。

2.3 熔体内的生长基元

由图 4 中熔体侧 d, e 拉曼谱线可知, $[\text{BiO}_6]$ 八面体中的 Bi—O 离子键的对称伸缩和反对称伸缩振动的特征拉曼峰 280, 334, 542 cm^{-1} , 在熔体中基本消失。Bi 原子在晶格中的平动产生的拉曼峰 48, 58, 68 cm^{-1} , 到了熔体中这种晶格上 Bi 原子长程有序振动已完全消失了。 Bi_2O_3 中 Bi—O—Bi 键和 O—Bi—O 键弯曲振动以及 Bi—O 的伸缩振动联合峰 88, 132, 146, 168 cm^{-1} , 在熔体里仍然可见。

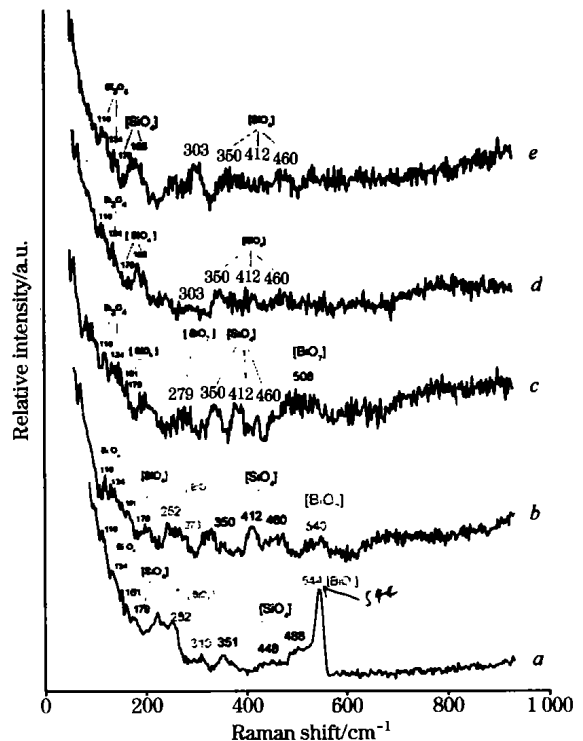


Fig. 4 Raman spectra on boundary layer and crystal melt nearby

a, b; High temperature crystal;

c, Boundary layer; d, e, High temperature melts

$[\text{SiO}_4]$ 中 Si—O 共价键的拉曼振动谱峰, 在熔体中仍然

可见 208 cm^{-1} 一组平动峰和 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si—O 对称伸缩, Si—O—Si, O—Si—O 的弯折的振动联合峰 ($458, 496\text{ cm}^{-1}$), 但已因展宽而相连形成了两组包络峰。

由此可见, 在 BSO 晶体高温熔体中, Bi、Si、O 是以 Bi_3O_4 分子基团, $[\text{SiO}_4]$ 四面体的单体, 多聚体的形式存在的。

2.4 生长固/液边界层的结构

由图 4 中谱线 c 得出边界层附近拉曼光谱与微观结构变化特征如下。

(1) 在固/液边界层 c 谱线, $[\text{SiO}_4]$ 中 Si—O 伸缩振动和 Si—O—Si, O—Si—O 的弯折振动以及 $[\text{SiO}_4]$ 平动(外振动)以两组包络峰的形式存在, 说明 $[\text{SiO}_4]$ 结构基团在边界层存在。

(2) 固/液边界层的 Bi_3O_4 分子基团的 Bi—O 键低波数的振动峰, 相对熔体中有所增强。

(3) 相对熔体侧的 d, e 谱线, 固/液边界层 c 谱线中, $508, 279\text{ cm}^{-1}$ 处出现属于 $[\text{BiO}_7]$ 的 Bi—O 伸缩振动的两个包络峰。与晶体侧对应的包络峰相比, 508 cm^{-1} 位置偏向低波数。

由此可见, BSO 晶体在熔体中的 Bi_3O_4 分子基团, 在固/液边界层聚合形成 $[\text{BiO}_7]$ 八面体单体、多聚体, 与 $[\text{SiO}_4]$ 结构基团联结, 它们在通过固/液边界层时进入格位, 形成晶胞。同时也说明边界层内结构与晶体结构和熔体内生长基元结构是不同的。

CCD 摄像观察到固/液边界层的厚度约 $10\text{ }\mu\text{m}$, 而显微探针的焦点激光束直径为 $8\text{ }\mu\text{m}$, 测微平台的调整精度为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 未能获得边界层内微结构变化的详细过程。如果缩小光束直径, 提高测微平台调整精度, 对于 BSO 晶体的固/液边界层的微结构的变化可以得到一个更理想的结果。

参 考 文 献

- [1] WANG Ji-yang, ZHAO Shan-rong(王继扬, 赵珊茸). Crystal Microtopography(晶体形貌学). Wuhan: Chinese Geology University Press(武汉: 中国地质大学出版社), 2001.
- [2] QIU Huai-li, WANG Ai-hua et al(仇怀利, 王爱华等). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2002, 31(6): 555.
- [3] WANG Tian-ji et al(王天及). Chinese Laser(中国激光), 1983, 11(8): 483.
- [4] YOU Jing-lin et al(尤静林). Optics Apparatus(光学仪器), 1999, 21(1): 21.
- [5] Venugopalan S, Ramdas A K. Phys. Rev. B, 1972, 5(10): 4065.
- [6] Wojdowski W. Phys. Stat. Sol. (b), 1985, 130(1): 121.
- [7] Yu G Zaretskii et al. Opt. Spectrosc., 1983, 54(3): 338.
- [8] Babonas G A et al. Opt. Spectrosc., 1982, 53(2): 211.
- [9] Steudner R, Zmija J. J. Phys. Chem. Solids, 1985, 46(7): 803.

Structure Analysis on Growth Solid-Liquid Boundary Layer of BSO Crystal at Real Time

QIU Huai-li¹, WANG Ai-hua¹, YOU Jing-lin², CHEN Hui², YIN Shao-tang¹

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China

2. Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract The micro Raman spectra of solid-liquid boundary layer, the melts and crystal side, were measured at real time, concerning BSO crystal grown with zone-melting method. The structure characters in boundary layer, melts and crystal were analyzed. The process, of which the growth unit structure changed while they transited from melts through boundary layer to crystal lattice, was analyzed. The results show that, there exists Bi_3O_4 and $[\text{SiO}_4]$ bonding structure in the melts of BSO crystal. While in the solid-liquid boundary layer, the Bi_3O_4 molecular units converge into $[\text{BiO}_7]$ octahedron monomer of polymer in form, the monomer or the polymer converge with the $[\text{SiO}_4]$ structure units, then all these converged structure enter into crystal lattice sites.

Keywords Real time; Solid-liquid boundary layer; Structure; Micro high temperature Raman spectrum; BSO crystal

(Received Nov. 8, 2003; accepted Feb. 26, 2004)