

二氧化碲( $\text{TeO}_2$ )晶体的 Raman 光谱研究刘晓静<sup>1</sup>, 仇怀利<sup>1</sup>, 王爱华<sup>1</sup>, 殷绍唐<sup>1</sup>, 尤静林<sup>2</sup>, 蒋国昌<sup>2</sup>

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

2. 上海市上海大学钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200072

**摘要** 利用激光显微高温 Raman 光谱仪, 测定了  $\text{TeO}_2$  晶体的常温 Raman 光谱及高温熔体法生长  $\text{TeO}_2$  晶体固/液边界层的高温 Raman 光谱。通过分析, 指认了  $\text{TeO}_2$  晶体的常温 Raman 谱图  $200\sim 800\text{ cm}^{-1}$  谱峰的振动模式, 解析了高温 Raman 谱图各谱峰的展宽、频移, 提出了熔体可能的结构基团, 从而为研究功能性晶体材料生长机理提供了一定依据。

**关键词** 激光显微高温 Raman 光谱; 生长固/液边界层; 实时测量; 二氧化碲 ( $\text{TeO}_2$ ) 晶体

**中图分类号**: 65.50.ah, 63.10+a, 43.40+s **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2003)03-0484-03

## 引言

二氧化碲 ( $\text{TeO}_2$ , Tellurium dioxide) 单晶体具有优良的声光性能, 引起了人们的兴趣<sup>[1]</sup>。 $\text{TeO}_2$  晶体熔点为  $733.8^\circ\text{C}$ <sup>[2]</sup>, 属  $D_4-422$  点群<sup>[3]</sup>, 有三种结构: 一是金红石结构的四方晶, 二是板钛矿结构的正交晶系, 三是变形金红石结构的四方晶。第三种结构是唯一可以人工生长的晶体<sup>[4]</sup>。本文实验中用到的是具有变形金红石结构的  $\text{TeO}_2$  晶体, 空间群  $D_{4h}^{14}$ , 在晶体结构中是氧离子 ( $\text{O}^{2-}$ ) 形成六配位的畸变八面体, 碲离子 ( $\text{Te}^{4+}$ ) 则进入八面体空隙中。每一个单位晶胞含有四个  $\text{TeO}_2$  分子<sup>[5]</sup>, 每四个  $[\text{TeO}_6]$  八面体共用三条棱<sup>[6]</sup>。Raman 光谱是研究物质结构的重要方法之一, 早在 1970 年英国的 Pine 等就测得了  $\text{TeO}_2$  (空间群  $D_4^4$ ) 在温度为 85 和 295 K 时的偏振 Raman 光谱图, 与一些类似氧化物如金红石和  $\alpha$ -石英相比, 它的几个 Raman 谱峰非常强而且尖锐<sup>[5]</sup>。1972 年法国学者 Bernard Ayrault 也对  $\text{TeO}_2$  (空间群  $D_4^4$ ) 进行了红外反射和 Raman 散射的实验, 详尽报道了  $\text{TeO}_2$  的晶格振动<sup>[7]</sup>。

晶体生长机理是当今晶体理论中研究较多、科学家很重视的问题, 由于晶体的生长最终是在固-液界(表)面上进行, 所以固-液界面结构(原子、分子水平的结构)和行为对生长机制起着决定性的作用<sup>[8]</sup>。山东大学晶体材料国家重点实验室的于锡玲教授利用激光显微 Raman 光谱成功地研究了水溶液法生长的晶体的生长固/液边界层结构<sup>[9]</sup>。我们则进行了熔体法生长的  $\text{TeO}_2$  晶体生长固/液边界层结构的高

温 Raman 光谱特性的研究, 将有助于更好地了解与研究晶体生长边界层的微观结构, 为功能性晶体材料生长机理的研究提供说明依据。上海大学钢铁冶金新技术开发应用重点实验室 (Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy, SELF), 在原有的 Jobin Yvon U1000 型 Raman 光谱仪的基础上, 配置了 Olympus BH-2 微区分析用显微镜<sup>[10]</sup>, 与我们自行设计加工的适合高温熔体晶体生长固/液边界层结构实时测量的显微热台对接, 实现了温度达 1 006 K 的 Raman 光谱测量。

## 1 实验部分

$\text{TeO}_2$  晶体定向后加工为  $11\times 4.3\times 1.2\text{ mm}^3$  的小晶块。将晶块置于自制的铂金舟 ( $12\times 5\times 2\text{ mm}^3$ ) 中, 放置在我们自行设计的高温显微 Raman 热台 (高为 53 mm, 直径为 77.8 mm) 内形状为 U 型的绕有铂金丝的炉条凹槽中。整套 Raman 光谱仪由氩离子连续激光光源、晶体生长高温显微 Raman 热台、共焦型显微镜和光电倍增管 (PMT) 四部分组成。光源采用氩离子连续激光器, 其主要参数: 激光波长 488.0 nm, 功率为 250 mW。光路采用背散射共焦收集, 并聚焦至 JYU1000 型单色仪的入射狭缝上, 狭缝为  $200\sim 800\ \mu\text{m}$ , 中间狭缝为  $300\sim 1\ 000\ \mu\text{m}$ 。采用 AL-708P 人工智能调节器控制高温显微 Raman 热台升温至  $\text{TeO}_2$  熔点 ( $733.8^\circ\text{C}$ ), 控温使其生长固/液边界层稳定, 实时测量晶体、熔体及生长固/液边界层的显微 Raman 谱, 控温精度为  $\pm 0.5\text{ K}/1\ 000\text{ K}$ 。

收稿日期: 2002-01-28, 修订日期: 2002-06-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目: No.59832082

作者简介: 刘晓静, 女, 1977 年生, 中科院安徽光机所材料室硕士研究生

## 2 结果与讨论

图1是TeO<sub>2</sub>晶体固态时001面和110面的常温Raman谱图。在常温下其谱线的主要谱峰与文献[7]中TeO<sub>2</sub> T=300 K时的主要谱峰基本一致。根据群论分析,可对常温下的各谱峰进行识别。图1中两条谱线清晰、谱峰锐利,648 cm<sup>-1</sup>处的强峰是四方晶系晶体的特征峰。低于200 cm<sup>-1</sup>的谱峰是由TeO<sub>2</sub>晶胞[TeO<sub>6</sub>]八面体之间的相对振动及长程有序的晶格振动引起的。200~800 cm<sup>-1</sup>的谱峰则对应于Te—O的伸缩、弯折振动。分别对001面和110面200~800 cm<sup>-1</sup>的振动模式进行解析指认(如表1和表2所示)。001面200~800 cm<sup>-1</sup>的谱峰有三种振动模式:对称Te—O伸缩、反对称Te—O伸缩、面内变角(弯折),共7个振动模;110面200~800 cm<sup>-1</sup>的谱峰也有三种振动模式:对称Te—O伸缩、反对称Te—O伸缩、面外变角(弯折),共4个振动模。

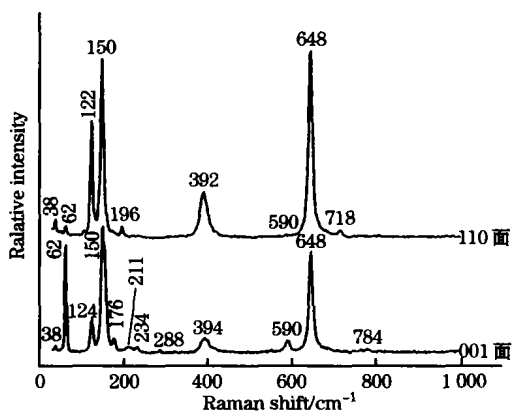


Fig. 1 Room temperature Raman spectra of TeO<sub>2</sub> single crystal 001, 110 face

Table 1. Vibration mode of 001 face (200—800 cm<sup>-1</sup>)

$\nu_1(A_1)/\text{cm}^{-1}$	对称 Te—O 伸缩	234, 394, 648
$\nu_2(B_1)/\text{cm}^{-1}$	反对称 Te—O 伸缩	211, 590
$\nu_3(B_2)/\text{cm}^{-1}$	面内变角(弯折)	288, 784

Table 2. Vibration mode of 110 face (200—800 cm<sup>-1</sup>)

$\nu_1(A_1)/\text{cm}^{-1}$	对称 Te—O 伸缩	394, 648
$\nu_2(B_1)/\text{cm}^{-1}$	反对称 Te—O 伸缩	590
$\nu_3(B_2)/\text{cm}^{-1}$	面内变角(弯折)	718

图2和图3均为TeO<sub>2</sub>110面晶体生长固/液边界层结构的高温Raman光谱。图2是测量点从生长固/液边界层熔体侧向固体侧(a~d)推移的Raman谱图。由图可见,在熔体侧所测的a,b两条谱线表明,低波数的谱峰(400 cm<sup>-1</sup>)以下消失,长程有序大骨架的振动遭到破坏,谱线已经没有了明显、尖锐的峰(由于振动模式的相互重叠引起的谱峰明显展宽、对称性变差),而是显示为两条宽带(400~550 cm<sup>-1</sup>, 550~900 cm<sup>-1</sup>)呈包络状分布。对a谱线540~900 cm<sup>-1</sup>波段的包络

以Gauss线型解谱(图未画出),大包络线中实际包含了三个振动模式(580, 690, 763 cm<sup>-1</sup>)。分析可知这三个振动模式都归属于Te—O键合,说明熔体中有Te—O键的存在。

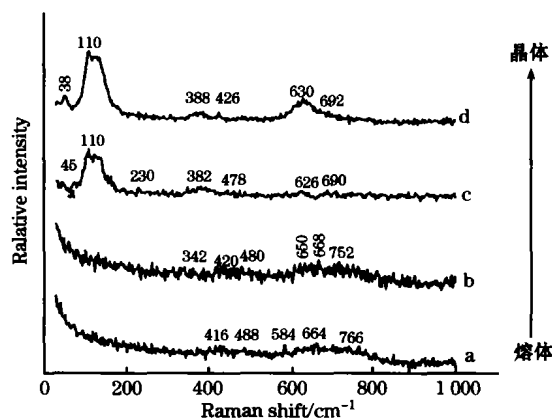


Fig. 2 Raman spectra of interface TeO<sub>2</sub> single crystal from the side of melt to solid

谱线c和谱线d低频峰出现,虽然有一定展宽,但强度不弱,说明长程有序大骨架振动有部分形成。200~800 cm<sup>-1</sup>波段的谱峰较a,b有增强,说明具有A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, E振动模式的Te—O振动从相互重叠状态分离的趋势。

谱线d与谱线c相比谱峰又有增强,峰宽减小,谱线较接近于其固态常温Raman谱。将谱线c,d与TeO<sub>2</sub>固态常温Raman谱比较,c,d两谱线各振动频率基本上都向低频移动,这是因为温度升高,基团运动加剧,引起键减弱,从而键长和键角增加的缘故;谱峰有明显展宽,这是振动模式的相互重叠引起的。

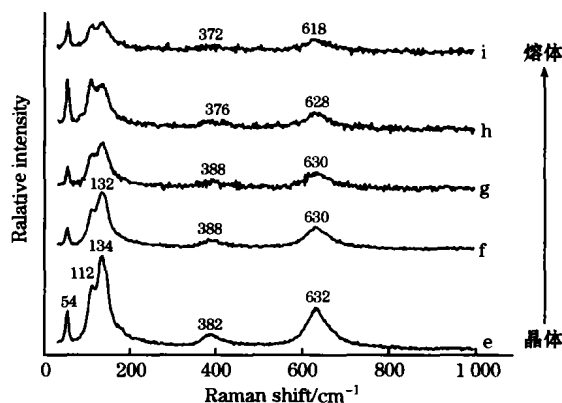


Fig. 3 Raman spectra of interface TeO<sub>2</sub> single crystal from the side of solid to melt

再分析图3,图3测量点由固/液边界层晶体侧向熔体侧(e~i)推移的Raman谱图。由e推移至i,各谱线谱峰渐展宽,峰强变小直至形成包络状,振动频率基本上向低频移动,这说明从晶体到熔体的过程,键长键角增加,振动模式互相重叠。

## 参 考 文 献

- 1 徐介平. 声光器件的原理设计和应用 (第一版), 1982, 17.
- 2 Ralph W G Wychoff. *Crystal Structure* (Interscience Publications), 1961, 1, 255.
- 3 Naoya Uchide. *Physical Review B*, 1970, 4(10):3738.
- 4 Shintaro Miyazawa et al. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1970, 9(5):441.
- 5 Pine A S et al. *Physical Review B*, 1972, 5(10):4087.
- 6 ZENG Zhen-hua(曾振华). *J. of Chinese Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), 1981, 9(2): 228.
- 7 Bernard Ayrault. *Solid State Communication*, 1972, 11: 639.
- 8 仲为卓, 华素坤. 晶体生长形态学, 1999, 197.
- 9 YU Xi-ling, YOU Jin-lin et al. (于锡玲, 尤静林等). *Science in China (Series E)* (中国科学 E 辑), 2001, 44(3): 265.
- 10 YOU Jing-lin, HUANG Shi-ping, JIANG Guo-chang et al (尤静林, 黄世萍, 蒋国昌等). *J. of the Chinese Rare Earth Society* (中国稀土学报), 1998, 16: 505.

## Raman Spectra Study of Tellurium Dioxide ( $\text{TeO}_2$ ) Crystal

LIU Xiao-jing<sup>1</sup>, QIU Huai-li<sup>1</sup>, WANG Ai-hua<sup>1</sup>, YIN Shao-tang<sup>1</sup>, YOU Jing-lin<sup>2</sup> and JIANG Guo-chang<sup>2</sup>

1. *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031, China*

2. *Shanghai City Key Lab. of Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China*

**Abstract** The room temperature and high temperature Raman spectra of solid/melt growth boundary layers of  $\text{TeO}_2$  grown from melt were measured by high-temperature laser-micro-Raman spectrum. By analyzing, vibrational modes of the room temperature Raman spectra peaks of  $\text{TeO}_2$  crystal from band  $200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  were confirmed, the expansion and frequency shift of each peak of the high temperature Raman spectra were interpreted and the possible structure group of the melt was proposed. So, certain foundation for studying the growth theory of functional crystal materials was provided.

**Keywords** Laser micro-Raman spectrum; Real time measurement; Solid/melt growth boundary layers; Tellurium dioxide ( $\text{TeO}_2$ )

(Received Jan. 28, 2002; accepted June 17, 2002)