

KABO 晶体生长形态演化机理的分析*

张学华[†] 罗豪 仲维卓

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)
(2006 年 1 月 19 日收到, 2006 年 2 月 22 日收到修改稿)

用高温晶体生长实时观察装置, 发现了 KABO 晶体生长形态随着生长体系过饱和度的增大从六方形态逐渐向三角形过渡, 然后又从三角形逐渐向六方枝蔓晶形态过渡的过程. 通过 KABO 生长溶液高温拉曼谱的测试结果, 证明了溶液中存在 $[\text{BO}_3]^-$ 三角形、 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体生长基元. 运用负离子配位多面体生长基元理论模型, 分析了 KABO 晶体上述生长形态演化的机理. 发现 KABO 的生长形态是由其内部结构和生长基元共同决定的, 在不同过饱和度溶液中, KABO 生长基元的种类和维度将会发生变化, 由此相应引起了 KABO 的生长形态从六方形态到三角形, 又从三角形向六方枝蔓晶形态的演变过程.

关键词: KABO 晶体, 负离子配位多面体, 生长形态, 枝蔓晶

PACC: 6150C, 6146

1. 引 言

KABO ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$) 晶体是一种用于紫外区的激光倍频晶体, 是在 1994 年由中、日两个研究小组几乎同时发现的^[1,2], 其紫外截止吸收边为 180nm, 是 Nd:YAG 激光器实现四倍频、五倍频输出的理想材料^[3]. KABO 晶体具有双折射率 Δn 大小适中、无光折变效应、透光范围宽且不潮解、物化性能稳定、机械加工性能优良等诸多优异性能^[4]. 最近, KABO 晶体的生长虽然有些进步, 但 c 轴方向厚度仍然难以满足实际应用的需要, 且晶体透明性差、存在助熔剂包裹物和云层等诸多缺陷. 晶体生长中, 还存在着相当的困难, 这些问题主要是因为缺乏对晶体生长机理的了解. 以往的关于 KABO 的报道大都讨论了晶体的生长工艺和性能, 但对晶体的生长机理讨论甚少^[5]. 作者用高温晶体生长实时观察装置, 拍摄到 KABO 晶体生长中形态的演化过程, 并结合 KABO 晶体的高温拉曼谱, 用负离子配位多面体生长基元理论模型分析了 KABO 晶体形态变化的机理.

2. 实 验

2.1. KABO 晶体生长的实时观察

晶体生长是在高温溶液三维实时观察装置中进行, 装置结构见文献[6]. 原料为 KABO ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$) 晶体粉末, 加入少量 NaCl 作为助熔剂, 混合均匀后, 放在实时观察装置的炉圈上, 然后缓慢升温, 直至充分熔化, 最后缓慢降温, 当温度降至 890℃ 左右, 在炉圈中心晶体成核, 出现一六边形的 KABO 单晶颗粒, 见图 1(a). 当温度继续降低时, 单晶颗粒的形态开始向三角形过渡, 见图 1(b), 最终形成三角形形态的 KABO 晶体颗粒, 见图 1(c) 和图 2(a). 当继续降温时, 三角形的顶端出现了六边形的枝蔓晶, 见图 2(b) 和(c).

2.2. KABO 晶体高温拉曼谱

把 2.1. 中配好的 KABO 和 NaCl 混合物放入 Jobin Y'von U1000 型高温拉曼谱仪的坩锅中, 然后开始升温, 原料充分熔化后缓慢降温, 测试不同温度

* 国家自然科学基金(批准号: 50272075, 50432030)、上海市自然科学基金重点项目(批准号: 05JC14079)、中国科学院上海硅酸盐研究所创新基金(批准号: SCX200411)和中国科学院创新工程(批准号: KJCXZ-SW-105-03)资助的课题.

[†] E-mail: zhangxuehua002@yahoo.com.cn

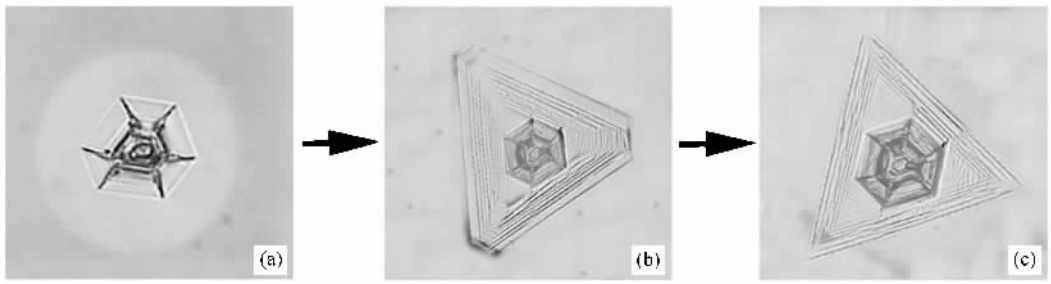


图 1 KABO 晶体生长形态演化第一阶段

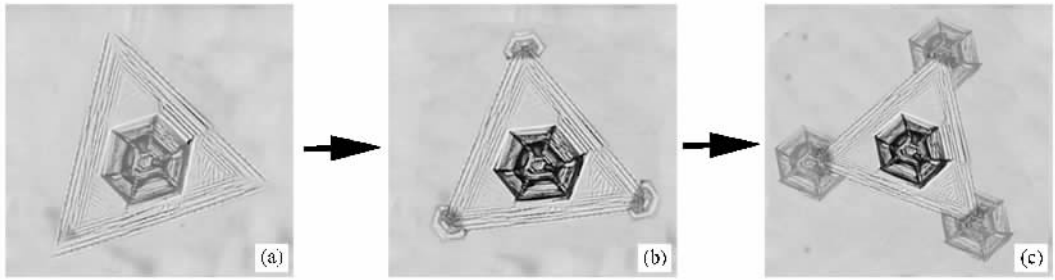


图 2 KABO 晶体生长形态演化第 2 阶段

下的拉曼谱 结果如图 3 所示.

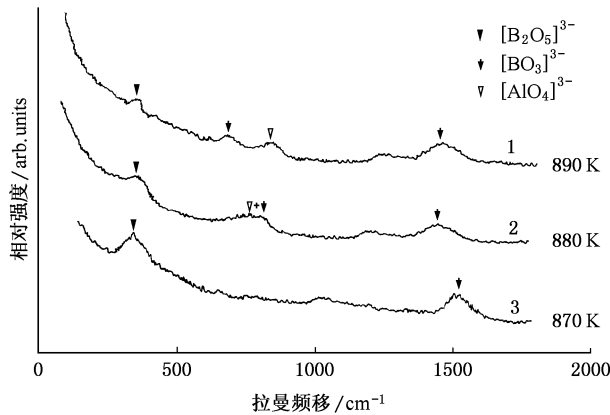


图 3 KABO 晶体生长溶液高温拉曼谱

3. 结果和讨论

用高温晶体生长实时观察装置,发现了 KABO 晶体一些有趣的生长形态变化过程,我们把这个过程分为两个阶段.第一阶段,晶体从六边形态向三角形形态过渡,见图 1;第二阶段,晶体从三角形态向六边形枝蔓晶形态过渡,见图 2.

关于 KABO 晶体形态变化的机理,目前尚未见报道,本文用负离子配位多面体生长基元理论模型^[7,8]讨论 KABO 图 1-2 所示的生长形态演化过程.

根据高温拉曼谱的测试结果,KABO 晶体生长

体系中主要的生长基元有 $[BO_3]^{3-}$ 三角形、 $[AlO_4]^{3-}$ 四面体和 $[B_2O_5]^{3-}$ 二联分子,如图 3 所示.图中位于 380cm^{-1} 的峰是 $[B_2O_5]^{3-}$ 二联分子的振动峰, 800cm^{-1} 处是 $[AlO_4]^{3-}$ 四面体生长基元的振动峰, 750cm^{-1} 和 1470cm^{-1} 处是 $[BO_3]^{3-}$ 三角形生长基元的振动峰.

晶体的每个结构单元都对应于一个单形.比如, $B-O_3$ 三角形结构单元,三角形的顶端是负电性,三角形的边是正电性^[8],如图 4(b)所示.又因为 $[BO_3]^{3-}$ 三角形生长基元整体是负电性的,所以当 $[BO_3]^{3-}$ 三角形生长基元往面族 $(10\bar{1}0)$ 叠合的时候受到静电力的排斥,不利于 $(10\bar{1}0)$ 面族的生长,生长速率慢.相反,生长基元往面族 $(01\bar{1}0)$ 叠合的时候,受静电力的吸引,利于 $(01\bar{1}0)$ 面族的生长,生长速率快.所以,对 $[BO_3]^{3-}$ 三角形生长基元来说 $(01\bar{1}0)$ 面族最终消失 $(10\bar{1}0)$ 面族最终显露,故知, $B-O_3$ 三角形结构单元对应的单形是 $(10\bar{1}0)$,见图 4(b).

同样的道理,当 $[AlO_4]^{3-}$ 四面体生长基元往面族 $(10\bar{1}0)$ 叠合的时候受到静电力的吸引,有利于 $(10\bar{1}0)$ 面族的生长,生长速率快.生长基元往面族 $(01\bar{1}0)$ 叠合的时候,受静电力的排斥,不利于 $(01\bar{1}0)$ 面族的生长,生长速率慢.所以,对 $[AlO_4]^{3-}$ 四面体生长基元来说 $(10\bar{1}0)$ 面族最终消失 $(01\bar{1}0)$

面族最终显露,也就是说, $Al-O_4$ 四面体结构单元对应的单形是 $(01\bar{1}0)$,见图4(a)。

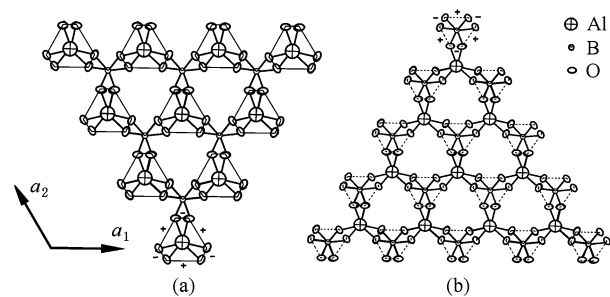


图4 (a) $Al-O_4$ 四面体 (b) $B-O_3$ 三角形结构单元对应的单形

$Al-O_4$ 四面体和 $B-O_3$ 三角形所对应的单形同为三角形,但单形方位不同,相差 30° 角三方晶形颠倒,见图4。

晶体的形态是由结构单元的单形和其对应的生

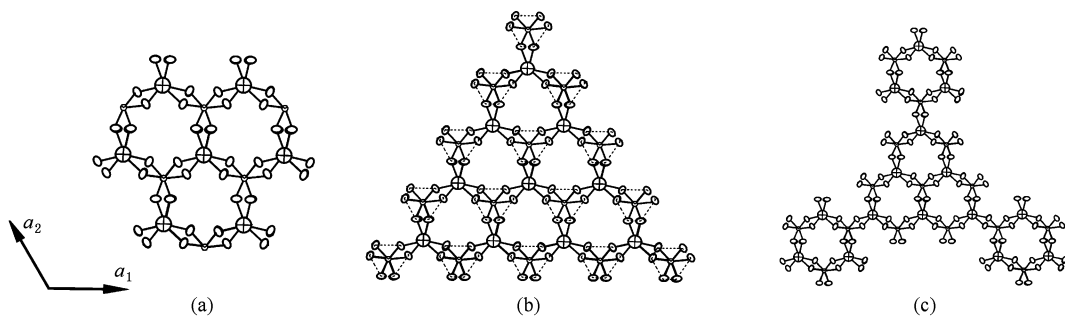


图5 KABO 晶体六方、三方、枝蔓晶形态结构图

在图3曲线1中, $710cm^{-1}$ 的谱峰也是 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元的特征峰,但当生长体系的过饱和度稍大的时候,位于 $800cm^{-1}$ 的 $[AlO_4]^-$ 四面体生长基元的特征峰与 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元 $710cm^{-1}$ 的谱峰合为一峰,见图3曲线2。说明体系的过饱和度在增大的过程中,两生长基元发生了竞争, $[AlO_4]^-$ 四面体生长基元的谱峰在减弱, $[BO_3]^-$ 三角形生长基元的谱峰却没有太大变化,最终当体系稳定时,生长基元主要以 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元为主,这时KABO晶体的形态由 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元的单形决定,即晶体成三角形态,其结构图见图5(b)。两基元竞争的结果,就是KABO晶体的生长形态逐渐从六方形态向三角形态过渡,见图1。

但当体系的过饱和度继续增大时,位于 $800cm^{-1}$ 的 $[AlO_4]^-$ 四面体生长基元的特征峰与 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元 $710cm^{-1}$ 的谱峰几乎完全

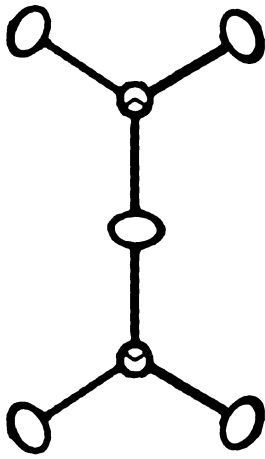
消失(见图3曲线3))这可能是因为体系的生长基元聚集为维度更大的生长基元,从而使维度较小的生长基元的谱峰消失。这时位于 $1470cm^{-1}$ 的 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元的谱峰偏移至 $1520cm^{-1}$,主要的谱峰变为 $[B_2O_5]^-$ 二联分子的 $380cm^{-1}$ 的拉曼峰了。说明KABO晶体生长体系在过饱和度较大时,主要的生长基元是 $[B_2O_5]^-$ 二联分子。

长基元共同决定的,但同一晶体生长基元在不同的条件下其种类和维度是不同的,所以其单形也将发生变化,晶体的形态也随之发生变化^[9]。

当KABO晶体生长体系过饱和度较低时,虽然 $[B_2O_5]^-$ 二联分子的特征拉曼峰也出现了(见图3曲线1),但重要的谱峰为 $[AlO_4]^-$ 四面体和 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元的特征拉曼峰,说明当生长体系的过饱和度较低时 $[AlO_4]^-$ 四面体和 $[BO_3]^-$ 三角形两生长基元是共存的,而且两生长基元往 $(10\bar{1}0)$ 面族和 $(01\bar{1}0)$ 面族叠合的速率相等,所以,KABO晶体这时的生长形态也应该由两生长基元的单形共同决定^[10]。 $[AlO_4]^-$ 四面体和 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元的单形都为三角,只是角度相差 30° ,所以两单形交叉的区域是正六边形态的,其结构图如图5(a)所示。以上就是KABO晶体在过饱和度较低时,晶体成六方形态的原因,见图1(a)。

消失(见图3曲线3))这可能是因为体系的生长基元聚集为维度更大的生长基元,从而使维度较小的生长基元的谱峰消失。这时位于 $1470cm^{-1}$ 的 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元的谱峰偏移至 $1520cm^{-1}$,主要的谱峰变为 $[B_2O_5]^-$ 二联分子的 $380cm^{-1}$ 的拉曼峰了。说明KABO晶体生长体系在过饱和度较大时,主要的生长基元是 $[B_2O_5]^-$ 二联分子。

$[B_2O_5]^-$ 二联分子的结构具有二次对称性,如图6所示,所以它的电性也具有二次对称性,也就是说二联分子往 $(10\bar{1}0)$ 面族上叠合的速率和往 $(01\bar{1}0)$ 面族上叠合的速率相当^[11],结果是两面族同时显露成六边形态。这时,前面三角形态顶点部分变为新的生长界面, $[B_2O_5]^-$ 二联分子往新界面上叠合,所以形成了六方形态的枝蔓晶,其结构见图5(c)。这就是晶体生长形态从三角形态向六方枝蔓晶形态过渡的原因,见图2。

图 6 $[B_2O_5]^{2-}$ 二联分子结构图

4. 结 论

用高温晶体生长实时观察装置,发现了 KABO

晶体生长形态随着生长体系过饱和度的增大从六方形态逐渐向三角形态过渡,然后又从三角形态逐渐向六方枝蔓晶过渡的过程.根据负离子配位多面体生长基元理论模型和 KABO 晶体高温拉曼谱的测试结果,当生长体系过饱和度较低时 $[AlO_4]^-$ 四面体和 $[BO_3]^-$ 三角形两生长基元共存,两基元的单形的交叉区域为六边形态,所以决定了晶体的生长形态为六方形态.当生长体系的过饱和度继续增大时, $[AlO_4]^-$ 四面体生长基元逐渐减少,最终 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元成为生长体系的主要生长基元,所以 KABO 晶体的生长形态主要由 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元的单形决定,呈三方形态.当生长体系的过饱和度继续增大时 $[BO_3]^-$ 三角形生长基元聚合为维度更大的 $[B_2O_5]^{2-}$ 二联分子生长基元,因为二联分子具有二次对称的结构特点,所以它的单形呈六方形态.由此,原来三角形晶体的顶点部分成为新的生长界面,二联分子往新的界面上叠合而形成六方形态的枝蔓晶.

- [1] Ye N , Weng Z , Wu B , Chen C 1998 *Proc. of the SPIE* **3556** 21
- [2] Hu Z G , Higashiyama T , Yoshimura M , Yap Y K , Kagebayashi Y , Sasaki T 1998 *Proc. of the SPIE* **3556** 156
- [3] Wang Z P *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2176 (in Chinese) [王正平等 2003 物理学报 **52** 2176]
- [4] Zhang C Q , Wang J Y , Chen C T 2002 *Chin. J. of Mater. Res.* **16** 595 (in Chinese) [张承乾、王继扬、陈创天 2002 材料研究学报 **16** 595]
- [5] Yuan R L 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 2082 (in Chinese) [元如林 1996 物理学报 **45** 2082]
- [6] Jin W Q , Tsukamoto K 1992 *J. of Crystal Growth* **123** 328
- [7] Zhong W Z , Zhang X H , Luo H S , Hua S K 2005 *J. Synthetic Crystals* **34** 196 (in Chinese) [仲维卓、张学华、罗豪、华素坤 2005 人工晶体学报 **34** 196]
- [8] Zhong W Z , Hua S K 1999 *Morphology of Crystal Growth* (Beijing : Science Press) p208 (in Chinese) [仲维卓、华素坤 1999 晶体生长形态学 (北京 : 科学出版社) 第 208 页]
- [9] Zhong W Z , Tang D Y 1996 *J. of Crystal Growth* **166** 93
- [10] Huo C R , Zhu Z H , Ge P W , Chen D 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 377 (in Chinese) [霍崇儒、朱振和、葛培文、陈冬 2001 物理学报 **50** 377]
- [11] Qin F W , Gu B , Xu Y , Yang D Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1240 (in Chinese) [秦福文、顾彪、徐茵、杨大智等 2003 物理学报 **52** 1240]

The analysis of morphology evolution of KABO crystal^{*}

Zhang Xue-Hua[†] Luo Hao-Su Zhong Wei-Zhuo

(*Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China*)

(Received 19 January 2006 ; revised manuscript received 22 February 2006)

Abstract

It was found via high temperature crystal growth in situ observation device that the morphology of KABO crystal varies with the degree of supersaturation of the crystal growth solution. The existence of $[\text{BO}_3]^-$ and $[\text{AlO}_4]^-$ growth units was proved by the results of high temperature Raman measurement of KABO crystal growth solution. The mechanism of KABO crystal morphology evolution was analyzed through the growth-units model of anionic coordination-polyhedra. It was found that the morphology of KABO crystal was determined simultaneously by its inner structure and the growth units. The kinds and dimensions of KABO growth units vary in solutions with different supersaturation , so accordingly , the morphology of KABO crystal changes from hexagonal to triangular morphology , and then from triangular to hexagonal dendritic morphology.

Keywords : KABO crystal , anionic coordination-polyhedra , morphology , dendrite

PACC : 6150C , 6146

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50272075 and 50432030) , Shanghai Municipal Government (Grant No. 05JC14079) , and Innovation Funds from the Shanghai Institute of Ceramics of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. SCX200411) and from the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJCXZ-SW-105-03).

[†] E-mail : zhangxuehua002@yahoo.com.cn