

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶体及其熔体结构的高温拉曼光谱研究*

张 霞^{1)†} 万松明¹⁾ 张庆礼¹⁾ 殷绍唐¹⁾ 尤静林²⁾ 陈 辉²⁾ 王爱华¹⁾

1) 中国科学院安徽光学精密机械研究所,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)

(2006 年 6 月 19 日收到,2006 年 7 月 31 日收到修改稿)

研究了 BGO 晶体在不同温度下(在 300—1323 K 的温度范围)的拉曼光谱及其熔体的高温拉曼光谱,分析了 BGO 晶体结构随温度变化的规律及 BGO 熔体的结构特征.随着温度的升高,BGO 晶体的拉曼光谱谱峰都不同程度地向低波数方向移动,也存在不同程度的展宽,同时强度减弱.另外,在 BGO 熔体中存在 GeO_4 和 BiO_6 的结构基团,但两种结构之间的联键消失,即在熔体中二者是相互独立的生长单元.

关键词:高温拉曼光谱,熔体,BGO 晶体

PACC: 7830, 8110F, 6100

1. 引 言

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又有了新的发展^[1,2].于锡玲等人^[3]利用拉曼光谱技术研究了 KDP 晶体和晶体生长边界层的结构及其演变过程.尤静林等人^[4]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—1300 K 范围内由 β 相转为 α 相的相变过程.刘晓静等人^[5]测定了 TeO_2 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.这些研究对晶体生长理论和实践都有重大的意义.以此为基础,本文着重研究高温熔体法生长的晶体及其熔体的拉曼光谱.

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 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^[6].本文选取 BGO 晶体为研究对象,对 BGO 晶体的常温、高温拉曼光谱及其熔体的高温拉曼光谱进行了测试和分析,得到它们的结构特征以及结构随温度变化的规律.为进一步研究 BGO 晶体固液边界层的结构特征和晶体的生长机理打下基础.

2. BGO 晶体的结构

1975 年, Durif^[7]在合成 BGO 多晶后指出 BGO 晶

体为闪锑矿结构,后来人们利用 X 射线衍射等方法进一步确定了该晶体的结构^[8].

BGO 晶体属立方晶系 $\bar{A}3m$ 点群, T_d^2-I43d 空间群,单位晶胞中有 4 个分子,晶胞常数为 1.052 nm.晶胞由 GeO_4^{4-} 四面体和 Bi^{3+} 组成, Bi^{3+} 离子处于六个 GeO_4^{4-} 四面体的空隙中,每个 GeO_4^{4-} 四面体贡献一个 O 组成 Bi^{3+} 离子六配位氧的畸变八面体(见图 1).由群论分析得 BGO 的光学声子表达式为 $4A_1 + 5A_2 + 9E + 15F_1 + 14F_2$,其中属拉曼活性的有 $4A_1 + 9E + 14F_2$ ^[9].

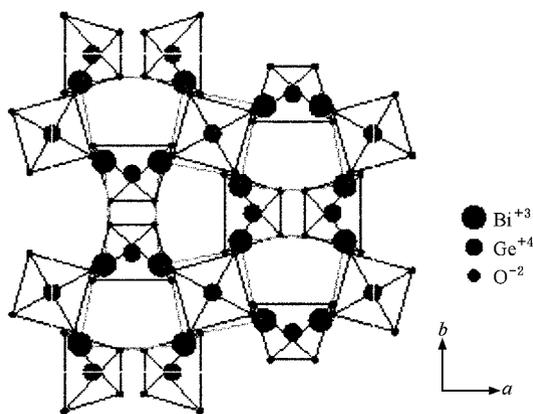


图 1 BGO 晶体结构

* 国家自然科学基金(批准号 50472104)资助的课题.

† E-mail: zhxialaser@aiofm.ac.cn

3. 实验部分

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 抽运脉冲激光器, 输出波长为 532 nm, 功率为 0.2 W. 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 300 μm . 出口狭缝的光谱信号则采用时间分辨探测方式采集^[10].

将 BGO 晶体沿 100 方向切成 5 mm \times 10 mm \times 1.2 mm 的长方体块, 置于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.

首先测量了 BGO 常温下的拉曼光谱(见图 2).

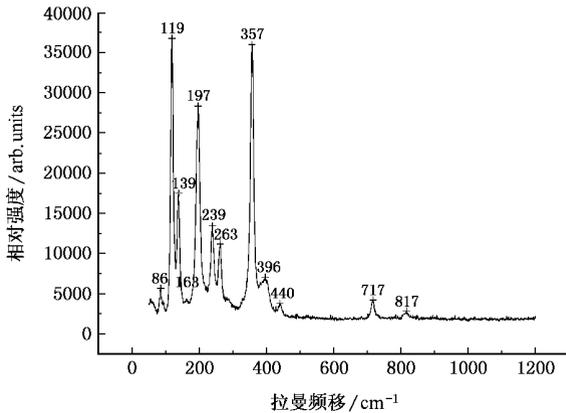


图 2 BGO 晶体的常温拉曼光谱

表 1 BGO 晶体拉曼活性振动模式解析

拉曼频移/ cm^{-1} 文献 [11]	拉曼频移/ cm^{-1} 实验值	拉曼频移/ cm^{-1} 计算值 ^[11]	对称类型	简正振动模的近似描述
64	86	86	FTO	Bi-O 和 Ge 原子的振动
123	119	115	E	Bi-O-Ge 键的弯折振动
150	139	155	FTO	GeO_4 四面体的平动
167	163	168	FLO	GeO_4 四面体的摆动
201	197	208	A	Ge-O 键的摇摆振动
240	239	224	FLO	GeO_4 四面体的摆动
244	262	262	E	Bi-O-Bi 和 O-Bi-O 键的弯折振动
362	357	315	A	Bi-O 键的伸缩振动
395	396	351	FTO	O-Ge-O 键的弯折振动
445	440	449	FTO	O-Ge-O 键的弯折振动
720	717	717	E	Ge-O 键的伸缩振动
818	817	795	A	Ge-O 键的伸缩振动

图 3 中所示为 BGO 晶体从室温逐步升温到 1323 K 过程中不同温度下的拉曼光谱. 由图可见随着温度的升高, 谱峰中心位置都不同程度地向低波数方向移动, 各峰也存在不同程度的展宽, 同时强度

然后将晶体缓慢升温直至熔化, 保持其他测试条件不变, 每隔一定温度测量一次 BGO 晶体或熔体的高温拉曼光谱(见图 3).

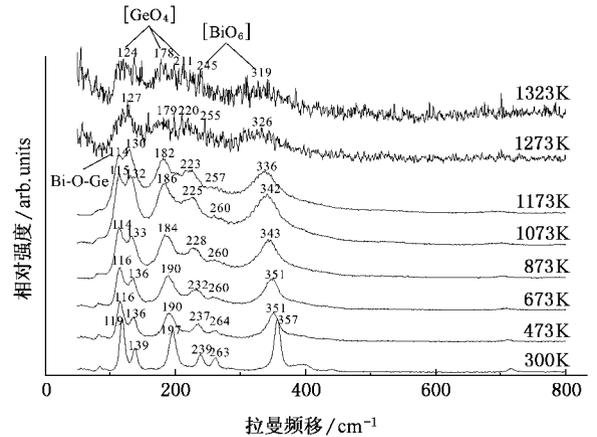


图 3 BGO 晶体和熔体的高温拉曼光谱

4. 结果与讨论

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 BGO 晶体常温拉曼光谱进行了解析(见图 2 和表 1). 所有这些特征活性拉曼峰, 都将作为判断所对应的结构特征是否出现的判据, 为下面分析 BGO 晶体高温拉曼光谱及熔体的高温拉曼光谱提供参考依据.

减弱. 说明随着温度的升高, 原子平衡键距增大, 原子间作用力减弱, 并且平衡键距和键角呈现具有一定宽度的分布. $[\text{BiO}_6]$ 畸变八面体中 Bi-O-Bi 及 O-Bi-O 键的弯折振动(263 cm^{-1}) 和 Bi-O 键的伸缩振

动(357 cm^{-1})的特征峰,随着温度升高,Bi-O键的键长增长,明显出现谱峰强度下降,半高宽展宽,峰位向低波数方向移动的现象(详细见表2),但直到熔体中这两个谱峰都未消失.[GeO_4]四面体中Ge-O键的伸缩振动(717 cm^{-1} , 817 cm^{-1})和摇摆振动(197 cm^{-1}),O-Ge-O键的弯折振动(396 cm^{-1} , 440 cm^{-1})及[GeO_4]四面体的摆动(239 cm^{-1})和平动(139 cm^{-1} , 163 cm^{-1})的特征峰,随着温度的升高,也出现了谱峰强度降低,峰形展宽及位移等变化,但相对[BiO_6]畸变八面体的拉曼峰的变化要小.Bi-O-Ge键

的弯折振动峰(119 cm^{-1})随温度的升高也逐渐变弱,且相对[GeO_4]四面体的平动(139 cm^{-1})变化要大得多,致使两者的相对强度在1073—1173 K之间有个交替.Bi,O和Ge原子的振动随着温度的升高逐渐减弱直至消失.另外,在熔体中[GeO_4]结构基团和[BiO_6]结构基团的振动峰仍然存在,但Bi-O-Ge键的振动峰消失,说明在熔体中[GeO_4]结构基团和[BiO_6]结构基团是两种独立的存在,长程有序的晶体结构消失.

表2 BGO晶体的拉曼频移随温度的变化

温度/K	300	473	673	873	1073	1173	1273	1323
	85.5	83.1	82.2	85.2	84.6	79.6	-	-
	119.4	116.1	116	114.4	115.2	114.4	112.6	
	138.5	136	136	133.4	131.7	130	126.7	124
	197.1	190.3	189.5	184.3	186.1	181.8	179.2	178
拉曼频移/ cm^{-1}	239.1	236.7	232.4	228.1	225.5	223	198.8	190.1
	263	263.9	259.7	260.5	260	263	244.8	231
	357	351.2	351	342.7	342	336	325.9	319
	439.9	428.3	428.3	-	-	-	-	-
	716.5	711.3	707	703.6	697	693.5	690.2	684
	816.9	807.6	804.8	794.4	790.1	784.4	-	-

5. 结束语

本文通过研究BGO晶体和熔体的高温拉曼光谱,总结出BGO晶体结构随温度变化的规律,并分析了BGO熔体的结构特征.随着温度的升高,BGO

晶体内原子平衡键距增大,原子间作用力减弱,且平衡键距和键角都呈现一定宽度的分布;在BGO熔体中存在[GeO_4]和[BiO_6]两种相互独立的结构基团,长程有序的晶体结构消失.下一步工作,我们将改善实验条件,并辅以理论计算,详细分析BGO晶体固液边界层的结构特征及其两侧结构的变化规律.

- [1] Sun D L, Qiu H L, Hang Y, Zhang L H, Zhu S N, Wang A H, Yin S T 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2270 (in Chinese) [孙敦陆、仇怀利、杭寅、张连瀚、祝世宁、王爱华、殷绍唐 2004 物理学报 **53** 2270]
- [2] Du C L, Zhang S T, Lu M H, Gu Z B, Cheng G X, Wang J, Chen Y F 2006 *Chin. Phys.* **15** 854
- [3] Yu X L, You J L, Wang Y, Cheng Z X, Yu B K, Zhang S Y, Sun D L, Jiang G C 2002 *Science in China (Series E)* **32** 158 (in Chinese) [于锡玲、尤静林、王燕、程振祥、余鲲、张树君、孙大亮、蒋国昌 2002 中国科学(E 辑) **32** 158]
- [4] You J L, Jiang G C, Hou H Y, Wu Y Q, Chen H, Xu K D 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 205
- [5] Liu X J, Qiu H L, Wang A H, Yin S T, You J L, Jiang G C 2003 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **23** 484 (in Chinese) [刘晓静、

- 仇怀利、王爱华、殷绍唐、尤静林、蒋国昌 2003 光谱学与光谱分析 **23** 484]
- [6] Liao J Y, Ye C Z, Yang P Z 2004 *Chemical Research* **15** 52 (in Chinese) [廖晶莹、叶崇志、杨培志 2004 化学研究 **15** 52]
- [7] Durif A 1985 *Anal. Chem.* **30** 1161
- [8] Fischer P, Waldner F 1982 *Solid State Communication* **44** 657
- [9] Beneventi P, Bersani D, Lottici P P, Kovacs L 1995 *Solid State Communication* **93** 143
- [10] You J L, Huang S P, Tong Z Y, Yu B K, Jiang G C 1999 *Optical Instrument* **21** 21 (in Chinese) [尤静林、黄世萍、童朝阳、余鲲、蒋国昌 1999 光学仪器 **21** 21]
- [11] Mihailova B, Gospodinov M, Konstantinov L 1999 *J. Physics and Chemistry of Solids* **60** 1821

High temperature Raman spectra and micro-structure of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystal and its melt^{*}

Zhang Xia^{1)†} Wan Song-Ming¹⁾ Zhang Qing-Li¹⁾ Yin Shao-Tang¹⁾ You Jing-Lin²⁾ Chen Hui²⁾ Wang Ai-Hua¹⁾

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

² *‡ Shanghai Enhanced Laboratory of Ferro-metallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China*

(Received 19 June 2006 ; revised manuscript received 31 July 2006)

Abstract

The High temperature Raman spectra of BGO crystal and melt were studied. The structures of BGO crystal and melt were analyzed. The rule of structure change of BGO crystal with increasing temperature was analyzed. The results show that the peaks of spectra move to the low wavelength and broaden in different degrees. The intensities of spectra peaks decrease, too. And there exit $[\text{GeO}_4]$ and $[\text{BiO}_6]$ bond structure in the melt of BGO crystal, while the bond between $[\text{GeO}_4]$ and $[\text{BiO}_6]$ bond structures disappear, so those two structures are unattached in the melt.

Keywords : high temperature Raman spectra, melt, BGO crystal

PACC : 7830, 8110F, 6100

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50472104).

[†] E-mail : zhxialaser@aiofm.ac.cn