

KTa_{1-x}Nb_xO₃ 晶体生长固/液边界层结构的微区研究*

周文平¹⁾ 万松明¹⁾ 张庆礼¹⁾ 殷绍唐^{1)†} 尤静林²⁾ 王媛媛²⁾

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)

(2009 年 9 月 8 日收到; 2009 年 11 月 23 日收到修改稿)

测量了 KTa_{1-x}Nb_xO₃ (KTN) 晶体在常温和高温下的 Raman 光谱; 实时测量了晶体生长过程中, 固/液边界层内以及边界层两侧的晶体和熔体的高温显微 Raman 光谱. 通过光谱分析获得了 KTN 晶体生长固/液边界层内的结构特征, 以及晶体生长基元从熔体结构经边界层过渡到晶体结构的变化规律. 研究表明, KTN 熔体中的 [Ta/NbO₃] 结构基团进入到生长边界层后逐步转化为 [Ta/NbO₆] 八面体结构基团, 已具有 KTN 单胞的一些特征. 进而讨论了以 [Ta/NbO₆] 八面体为生长基元的 KTN 晶体有 (100), ($\bar{1}00$), (010) 和 (0 $\bar{1}0$) 晶面容易显露的生长习性, 发现 KTN 晶体生长固/液边界层厚度约为 80—90 μm.

关键词: KTa_{1-x}Nb_xO₃ 晶体, 固/液边界层, 高温 Raman 光谱, 实时测量

PACC: 7830, 8110F, 6100

1. 引 言

近一个世纪以来, 人们对于晶体生长机理的研究, 主要把注意力放在对界面结构的研究上. 在考虑晶体生长界面过程时, 通常把生长基元看成质点或者圆球, 有时也将其假设为一个六面体^[1], 将晶体生长简化为离子晶体中的简单生长过程. 但实际的晶体生长是一个非常复杂的相变过程, 生长界面附近区域的结构和性质与生长基元的形成、晶体表面形态以及晶体生长机理都有着密切的关系. 晶体从熔体(或溶液)中生长时, 紧靠晶体界面存在一个生长基元从熔体(或溶液)结构向晶体结构转化的过渡区域, 我们称其为晶体生长固/液边界层. 本文将从结构的角对 KTN 晶体生长固/液边界层进行分析, 为揭示熔体法晶体生长机理积累科学依据.

钽铌酸钾 (KTa_{1-x}Nb_xO₃, 简称 KTN) 晶体是最早发现的具有光折变性质的材料之一^[2], 在光计算、光通讯、图像处理等方面具有重要的应用前景^[3]. 由于其固溶体特性, 其性能随组分变化很大, 通过掺杂还能改善晶体的光折变性能, 故 KTN 晶体

是研究光折变性能与材料组成、掺杂影响等各种关系的理想材料.

Raman 光谱是研究物质微观结构的重要手段之一. 与其他方法相比, 高温显微 Raman 光谱技术^[4]具有实时观测、微区分析和高温测量等优点, 已经在研究晶体结构、熔体结构及晶体生长边界层结构方面有广泛的应用. 例如: 尤静林等^[5,6]实时测量了 BBO, Li₂B₄O₇ 晶体及其熔体的 Raman 光谱, 阐明了 BBO 晶体在 1273—1300 K 温度范围内 β—α 相变的过程, 研究分析了 Li₂B₄O₇ 熔体内微结构单元的分布和转化; 仇怀利和张霞等^[7-10]实时测量了 BSO, BGO 等晶体、熔体和固/液边界层的高温 Raman 光谱, 并据此详细研究了 BSO, BGO 晶体生长基元由熔体结构向晶体结构转化的微观过程; 万松明等^[11,12]等应用高温激光显微 Raman 光谱研究了 α-BBO 晶体的生长基元和生长习性, 以及 CBO 晶体生长的固/液边界层的微结构. 这些研究表明晶体生长宏观规律与晶体生长微观机理有着密切的联系. 这里对 KTN 晶体进行了常温和高温 Raman 光谱测量, 重点实时观测了该晶体生长固/液边界层以及边界层两侧的晶体和熔体的显微 Raman 光

* 国家自然科学基金(批准号:50472104)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: shtyin@aiofm.ac.cn

谱,分析它们的结构特征,研究生长基元从熔体结构经生长边界层最终连接到晶格上的结构变化过程.

2. 实验部分

实验所用设备为上海大学钢铁冶金重点实验室的 Jobin Yvon 生产的 U1000 型高温 Raman 光谱仪,光谱仪由激光光源、样品室、单色器和时间分辨探测器系统组成^[4]. 激光光源输出波长为 532 nm,功率为 0.18 W. 光路采用背散射和共焦收集系统,聚焦至单色仪的入射狭缝,狭缝宽度为 300 μm ; 出口狭缝的光谱信号采用时间分辨探测方式采集. 时间间隔为每次 6 s,收集次数为晶体 20 次、边界层 10 次,光谱测量精度为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$,重复性为 $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$.

将 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x \approx 0.48$) 晶体,沿 $[001]$, $[010]$ 和 $[100]$ 方向切成 $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ 的立方小块,置于自行研制的微型高温晶体生长装置^[13]内. 该生长装置配备了温度自动控制装置,控温精度为 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$,可以实现晶体熔化和生长过程的动态平衡. 图 1 是高温 Raman 光谱测量系统示意图^[12].

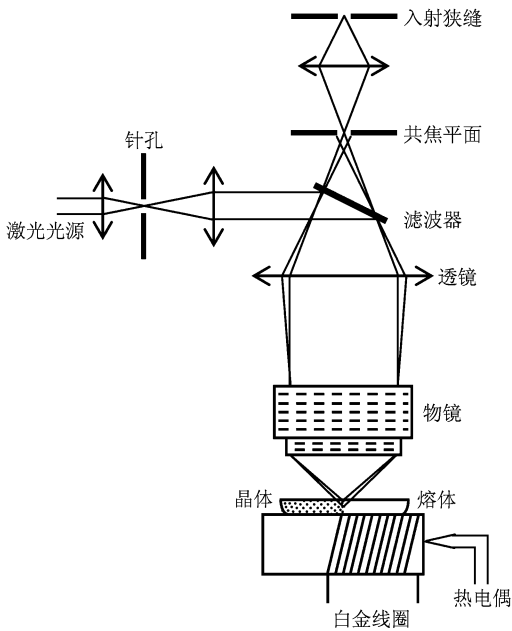


图 1 高温 Raman 光谱测量系统示意图

按照预先设定的自动升温程序,从室温开始,将 KTN 晶体(熔点约为 1523 K)缓慢升温直至熔化,每升高一定温度测量一次 KTN 晶体或熔体的 Raman 光谱,如图 2 所示.

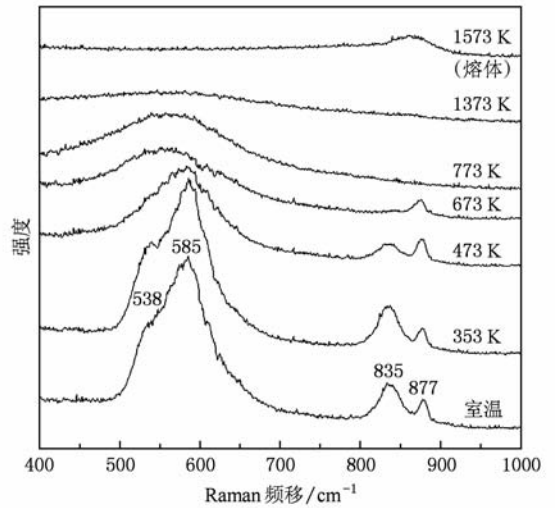


图 2 KTN 晶体不同温度下的 Raman 光谱和熔体的高温 Raman 光谱

维持 KTN 晶体生长体系处于固熔平衡状态,实时测量了晶体生长边界层及边界层两侧的高温晶体和熔体的 Raman 光谱,测量点位置及相应 Raman 光谱见图 3 和图 4. 在测量过程中激光光斑首先聚焦在晶体上,微调移动显微平台,测量点从晶体侧 A 点开始,按图 3 所示位置向熔体侧推进,依次测量 A, B, C, D, E 点的 Raman 光谱. 图 4 为实时测得的 KTN 晶体生长固/液边界层的 Raman 光谱,其中谱线 b, c, d 为固/液边界层内 3 点的 Raman 光谱,谱线 a 为晶体侧 Raman 光谱, e 为熔体侧 Raman 光谱.

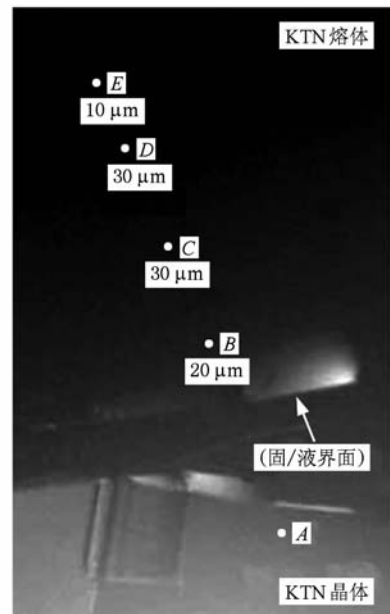


图 3 KTN 晶体生长固/液边界层照片和测量点位置

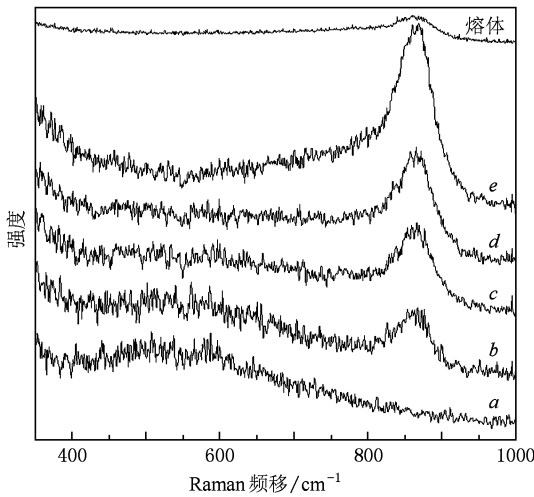


图4 KTN 晶体生长固/液边界层及其两侧的高温熔体和晶体的 Raman 光谱 谱线 a, b, c, d, e 为对应图 3 中 A, B, C, D, E 点的 Raman 光谱

3. 结果与讨论

KTN 晶体是一种钙钛矿型晶体连续固溶体体系,把 KTN 晶体从低温升至高温,它将依次显示菱方($3m$)、正交($mm2$)、四方($4mm$)、立方($m3m$)相. KTN 晶胞由 $[\text{TaO}_6]^{7-}$ 或 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ (以下简称 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$) 八面体和 K^+ 组成. 以立方相为例, K^+ 位于晶胞立方体的 8 个顶点处, O^{2-} 位于 6 个面的面心处,而 Ta/Nb^{5+} 位于立方体的体心处. 一个 Ta/Nb^{5+} 和 6 个 O^{2-} 联结构成 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体结构基团(见图 5). $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体具有 O_h 对称性,6 个常规振动模式^[14]如下:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g}(v_1, R) + E_g(v_2, R) + T_{1u}(v_3, IR) + T_{1u}(v_4, IR) + T_{2g}(v_5, R) + T_{2u}(v_6, \text{inactive}),$$

其中 g, u 分别表示对称和反对称振动; v_1, v_2, v_3 表示伸缩振动; v_4, v_5, v_6 表示弯折振动模式; 属于

Raman 活性(R)的有 A_{1g}, E_g, T_{2g} ; 属于红外活性(IR)的有 T_{1u}, T_{2g} ; 属于非活性(inactive)的有 T_{2u} .

根据晶体结构对称性与晶体 Raman 光谱的关系,并参考相关文献^[14-17]报道,对 KTN 晶体常温 Raman 光谱进行了指认(见图 2 中室温 Raman 光谱谱线和表 1).

表 1 KTN 晶体 Raman 活性振动模式解析

Raman 频移/ cm^{-1}	对称类型	简正振动模式的近似描述
168	—	
180	T_{2g}	O—Ta/Nb—O 键的弯折振动
205	—	
556	538	E_g
584	585	E_g O—Ta/Nb—O 键的对称伸缩振动
827	835	E_g
876	877	A_{1g} Ta/Nb—O 键的对称伸缩振动

图 2 所示的 KTN 晶体室温 Raman 谱线中,538, 585, 835 和 877 cm^{-1} 四处谱峰都与 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体相关. $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体的三种 Raman 活性振动模 A_{1g}, E_g, T_{2g} 中,只有 A_{1g} 是非简并的,而三重简并模 T_{2g} 的谱峰不出现在我们的测量范围(400—1000 cm^{-1})之内,所以能够观察到的 Raman 峰比较少. 538, 585 和 835 cm^{-1} 谱峰均归属于双重简并模 E_g , 被指认为 O—Ta/Nb—O 键的对称伸缩振动峰,其中,538 和 585 cm^{-1} 谱峰被认为是 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体的特征振动谱峰. 而 877 cm^{-1} 谱峰归属于非简并模 A_{1g} , 被指认为 Ta/Nb—O 键的对称伸缩振动峰.

在文献[18]中,我们研究了 KTN 晶体从室温逐渐升温至 1373 K 过程中不同温度下的 Raman 光谱以及 1573 K 下熔体的高温 Raman 光谱(见图 2),详细讨论了相关谱峰的红移,峰形、强度的变化,谱峰的交叠,相对强度的交替等现象以及产生这些现象的原因. 结果表明,这些现象都与温度变化引起的晶体内部微结构变化有关. 尤其是 KTN 熔体结构完全不同于晶体结构,例如,温度为 1573 K 时,即在 KTN 熔体 Raman 光谱中, $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体的特征振动谱峰(538 和 585 cm^{-1})完全消失,说明高温熔体中不存在 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体结构基团,长程有序

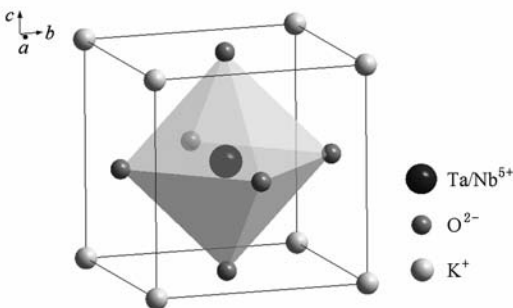


图 5 KTN 晶胞结构示意图

的晶格结构遭到破坏;而 868 cm^{-1} 处谱峰显现,对该谱峰的研究结果表明, KTN 熔体中存在 $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]^-$ (以下简称 $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$) 结构基团的生长基元。

如图 3 和图 4 所示,谱线 e 为 KTN 熔体特征光谱, 868 cm^{-1} 谱峰(对应 $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ 结构基团)强度按 E 到 B 方向逐渐减弱,至晶体侧的 A 点消失. 需要说明的是, $350\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱线上扬是光谱仪的低波数区域高温背景热辐射效应所致,并非任何 Raman 谱峰,也不影响对 KTN 晶体生长固/液边界层结构的分析. $400\text{—}700\text{ cm}^{-1}$ 范围内是 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体振动引起的包络峰,该峰从熔体侧 D 点开始显露,其强度按 D 到 A 方向逐渐增强. $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体振动峰的出现提供了判断 KTN 熔体与晶体生长固/液边界层分界位置的依据,据其出现的位置(E, D 之间)可以判断: KTN 晶体生长固/液边界层厚度约为 $80\text{—}90\text{ }\mu\text{m}$. $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ 结构基团谱峰逐渐减弱的同时 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体振动峰强度逐渐增强,表明 KTN 晶体生长固/液边界层内存在不同生长基元 ($[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ 基团和 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体)之间的结构转化: KTN 熔体中的 $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ 结构基团进入生长边界层内,开始形成 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体结构生长基团;越靠近生长界面, $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体结构生长基团的数量越多;生长成的 KTN 晶体中,只存在有序的 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体结构. KTN 晶体生长过程中主要的结构转化如图 6 所示.

下面讨论以 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体为生长基元的 KTN 晶体的生长习性. 根据负离子配位多面体生长基元理论模型,晶体生长基元主要为负离子配位多

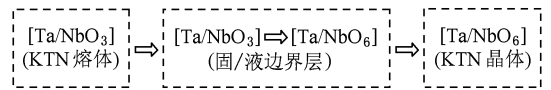


图 6 KTN 晶体生长过程中主要的结构转化示意图

面体^[19]. 从晶体配位结构分析, KTN 晶体中有两种负离子配位多面体: $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体和截角立方体结构的 $[\text{KO}_{12}]$ 十四面体. 从 K—O 键较低的强度和 $\text{K}^+, \text{O}^{2-}$ 的化合价来分析, $[\text{KO}_{12}]$ 十四面体难以在 KTN 熔体中形成和存在, 熔体中存在的是游离态的 K^+ . 我们认为, 温度的下降(固/液界面附近的温度低于熔体的温度)是促使 $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ 向 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 结构转化的主要因素, 而游离态的 K^+ 在 $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ 向 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 结构转化的过程中起重要的调节作用(与此类似, Anghel 等^[20]报道了 Na^+ 等阳离子对 $\{\text{O}^b\}_2\text{B—O}^-$ 向 $\text{B—}\{\text{O}^b\}_4$ 结构转化的调节作用). 经过结构转化而来的 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体作为生长基元将在 KTN 晶体结晶形态方面起主导作用. 负离子配位多面体生长基元理论模型认为: 过渡金属化合物的配位多面体生长基元是遵照晶体场理论, 八面体以棱联结时稳定性最高, 八面体以顶角联结时稳定性最低^[19]. 以 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体为生长基元的 KTN 晶体生长也遵循此规律. 通常是从 $[001]$ 方向提拉生长 KTN 晶体, 容易显露的是 4 个 (100) 面^[21], 即 $(100), (\bar{1}00), (010)$ 和 $(0\bar{1}0)$, 如图 7(a) 所示. 而 $[100]$ 方向正是 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体以顶角联结的方向, 如图 7(b) 所示, 沿该方向生长时稳定性最低, 从而生长速率最小, 相应的 (100) 面就最容易显露.

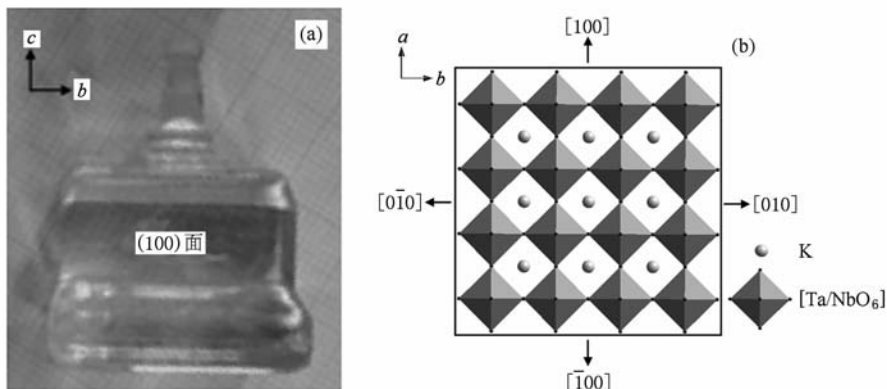


图 7 人工生长 KTN 晶体的形貌照片^[21]和结构示意图 (a) 形貌照片, (b) 结构示意图

4. 结 论

通过研究 KTN 晶体和熔体的高温 Raman 光谱, 以及晶体生长固/液边界层以及边界层两侧的晶体和熔体显微 Raman 光谱, 分析了它们的结构特征, 研究生长基元从熔体结构经生长边界层, 最终连接到晶格上的结构变化过程. 在 KTN 高温熔体中, 存在 $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ 结构基团. $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ 结构基团作为生长基元进入边界层后, 逐步转化为 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八

面体结构基团并与 K^+ 结合形成了具有 KTN 单胞结构的锥形. 根据 $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体振动峰出现的位置判断: KTN 晶体生长固/液边界层厚度为 80—90 μm . $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ 八面体作为生长基元主导了 KTN 晶体的结晶形态, 使其具有 (100) , $(\bar{1}00)$, (010) 和 $(0\bar{1}0)$ 4 个晶面容易显露的生长习性.

感谢山东大学晶体材料研究所王继扬教授提供 KTN 晶体.

- [1] Wang W K, Wang J Y, Zhao S R 2001 *Crystal Morphology* (Wuhan: China University of Geosciences Press) p36 (in Chinese) [王文魁、王继扬、赵珊茸 2001 晶体形貌学 (武汉: 中国地质大学出版社) 第 36 页]
- [2] Chen F S, Geusic J E, Kurtz S K, Skinner J G, Wemple S H 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 388
- [3] Wang J Y, Guan Q C, Wei J Q 1995 *Prog. Natl. Sci.* **5** 277 (in Chinese) [王继扬、管庆才、魏景谦 1995 自然科学进展 **5** 277]
- [4] You J L, Huang S P, Dong Z Y 1999 *Opt. Instru.* **21** 21 (in Chinese) [尤静林、黄世萍、董朝阳 1999 光学仪器 **21** 21]
- [5] You J L, Jiang G C, Hou H Y, Wu Y Q, Chen H, Xu K D 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 205
- [6] You J L, Jiang G C, Wen Q, Hou H Y, Wu Y Q, Chen H 2002 *Chin. J. Light Scattering* **13** 240 (in Chinese) [尤静林、蒋国昌、文 启、侯怀宇、吴永全、陈 辉 2002 光散射学报 **13** 240]
- [7] Qiu H L, Wang A H, You J L, Liu X J, Chen H, Yin S T 2005 *Spectrosc. Spectr. Anal.* **25** 222 (in Chinese) [仇怀利、王爱华、尤静林、刘晓静、陈 辉、殷绍唐 2005 光谱学与光谱分析 **25** 222]
- [8] Qiu H L, Wang A H, You J L, Chen H, Yin S T 2005 *Spectrosc. Spectr. Anal.* **25** 529 (in Chinese) [仇怀利、王爱华、尤静林、陈 辉、殷绍唐 2005 光谱学与光谱分析 **25** 529]
- [9] Zhang X, Wan S M, Zhang Q L, Yin S T, You J L, Chen H, Wang A H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1152 (in Chinese) [张 霞、万松明、张庆礼、殷绍唐、尤静林、陈 辉、王爱华 2007 物理学报 **56** 1152]
- [10] Zhang X, Yin S T, Wan S M, You J L, Chen H, Zhao S J, Zhang Q L 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1898
- [11] Wan S M, Zhang X, Zhao S J, Zhang Q L, You J L, Chen H, Zhang G C, Yin S T 2007 *J. Appl. Crystallogr.* **40** 725
- [12] Wan S M, Zhang X, Zhao S J, Zhang Q L, You J L, Lu L, Fu P Z, Wu Y C, Yin S T 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 412
- [13] Qiu H L, Wang A H, Liu X J, Yin S T 2002 *J. Synth. Cryst.* **31** 555 (in Chinese) [仇怀利、王爱华、刘晓静、殷绍唐 2002 人工晶体学报 **31** 555]
- [14] Xia H R, Li L X, Wang J Y, Liu Y G, Wei J Q 2000 *Cryst. Res. Technol.* **35** 1209
- [15] Kugel G E, Mesli H, Fontana M D 1988 *Phys. Rev. B* **37** 5619
- [16] Hu Y M, Gu H S, Hu Z L, Wang H 2007 *J. Colloid Interface Sci.* **310** 292
- [17] Wang J Y, Li L X, Guan Q C, Wei J Q, Liu Y G 1993 *Appl. Laser* **13** 193 (in Chinese) [王继扬、李丽霞、管庆才、魏景谦、刘耀岗 1993 应用激光 **13** 193]
- [18] Zhou W P, Wan S M, Yin S T, Zhang Q L, You J L, Wang Y Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 570 (in Chinese) [周文平、万松明、殷绍唐、张庆礼、尤静林、王媛媛 2009 物理学报 **58** 570]
- [19] Zhong W Z, Hua S K 1999 *Morphology of Crystal Growth* (Beijing: Science Press) p208 (in Chinese) [钟维卓、华素坤 1999 晶体生长形态学 (北京: 科学出版社) 第 208 页]
- [20] Anghel E M, Florian P, Bessada C 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 962
- [21] Sasaura M, Imai T, Kohda H, Tohno S, Shimokozono M, Fushimi H, Fujiura K, Toyoda S, Enbutsu K, Tate A, Manabe K, Matsuura T, Kurihara T 2005 *J. Cryst. Growth* **275** e2099

Micro-structure of growth solid-liquid boundary layer of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal *

Zhou Wen-Ping¹⁾ Wan Song-Ming¹⁾ Zhang Qing-Li¹⁾

Yin Shao-Tang^{1)†} You Jing-Lin²⁾ Wang Yuan-Yuan²⁾

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 8 September 2009; revised manuscript received 23 November 2009)

Abstract

Raman spectra of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) single crystal, its melt, and the solid-liquid boundary layer in the growing process at different temperatures were measured in-situ. The structure transformation in KTN crystal growth process was investigated. The results showed that the $[\text{Ta}/\text{NbO}_3]$ entities came into solid-liquid boundary layer from KTN melt, and they were transformed to $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ octahedron entities. And the structure of $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ octahedron entity was just like that of KTN single cell. Regarding $[\text{Ta}/\text{NbO}_6]$ octahedron as growth units, the growth habit of KTN crystal in which the (100) , $(\bar{1}00)$, (010) and $(0\bar{1}0)$ faces are easily revealed was discussed. The thickness of the growth solid-liquid boundary layer of KTN crystal was about 80—90 μm .

Keywords: $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal, solid-liquid boundary layer, high temperature Raman spectra, in situ measurement

PACC: 7830, 8110F, 6100

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

† Corresponding author. E-mail: shtyin@aiofm.ac.cn