

# PbMoO<sub>4</sub> 晶体生长基元和生长习性的 高温拉曼光谱研究\*

周文平<sup>1)†</sup> 万松明<sup>1)</sup> 张 霞<sup>1)</sup> 张庆礼<sup>1)</sup> 孙敦陆<sup>1)</sup> 仇怀利<sup>1)</sup> 尤静林<sup>2)</sup> 殷绍唐<sup>1)</sup>

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)

(2008 年 3 月 28 日收到, 2008 年 5 月 14 日收到修改稿)

应用高温拉曼光谱研究了 PbMoO<sub>4</sub> 熔体中的生长基元. 通过对不同温度下 PbMoO<sub>4</sub> 晶体拉曼光谱和熔点温度附近熔体高温拉曼光谱的研究, 发现 PbMoO<sub>4</sub> 熔体中存在 Pb<sup>2+</sup> 阳离子和 [MoO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 阴离子生长基元. 进一步讨论了 PbMoO<sub>4</sub> 晶体生长基元和各个低指数晶面间的相互作用, 解释了晶体的生长习性和枝晶生长的原因, 并指出: PbMoO<sub>4</sub> 晶体生长的最佳籽晶取向是平行于其 {101} 面所围成的棱锥表面的方向.

关键词: 钼酸铅晶体, 枝晶, 籽晶取向, 拉曼光谱

PACC: 7830, 8110F, 6100

## 1. 引 言

钼酸铅(PbMoO<sub>4</sub>)晶体, 由于其重要的声光特性而被广泛的研究<sup>[1]</sup>. 另外, 它还可以用作原子能装置中的低温闪烁体. Czochralski 法(CZ 法)是 PbMoO<sub>4</sub> 单晶生长中普遍使用的方法<sup>[2,3]</sup>. 然而, 各种缺陷, 包括色心、条纹、包裹物、枝晶、裂痕、亚晶粒等, 经常出现在 PbMoO<sub>4</sub> 晶体中<sup>[4]</sup>. 这些问题都与 PbMoO<sub>4</sub> 晶体的生长习性有关. 对晶体生长习性进行基础性研究将有助于揭示影响 PbMoO<sub>4</sub> 晶体质量的因素, 提高高质量 PbMoO<sub>4</sub> 单晶生长的工艺水平. 根据 Bonner<sup>[3]</sup>和 Takano 等人<sup>[4]</sup>的实验结果, 籽晶取向对 PbMoO<sub>4</sub> 晶体质量有非常重要的作用. PbMoO<sub>4</sub> 晶体属于四方晶系, 其热膨胀系数关于 *c* 轴对称. 一般来说, *c* 轴方向被认为是生长大尺寸无开裂 PbMoO<sub>4</sub> 晶体的最佳提拉方向. 然而, 在采用该籽晶方向生长的过程中, 随着晶体质量的增加, 籽晶容易沿 *c* 轴断裂, 枝晶也容易产生. 一些较为详细的研究表明, 与 *c* 轴呈大约 30° 夹角的方向是生长高质量 PbMoO<sub>4</sub> 晶体的最佳籽晶取向<sup>[3]</sup>. 本文将重点探讨晶体生长习性和籽晶取向的关系.

拉曼光谱测定法是应用最广泛的一种探究熔体显微结构的方法<sup>[5,6]</sup>. 本文用高温显微拉曼光谱测定法研究了不同温度下 PbMoO<sub>4</sub> 晶体的拉曼光谱和 PbMoO<sub>4</sub> 熔体中的生长基元. 讨论了 PbMoO<sub>4</sub> 晶体生长基元和各个低指数晶面间的相互作用, 以及晶体的生长习性.

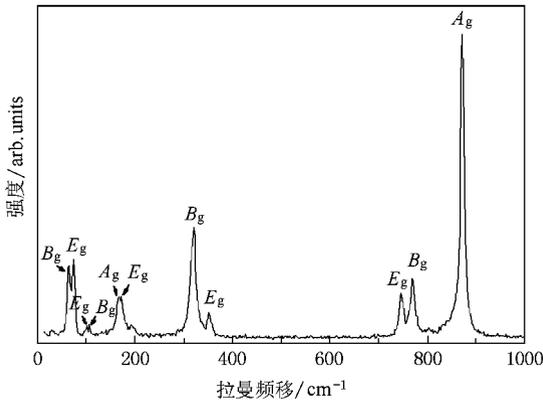
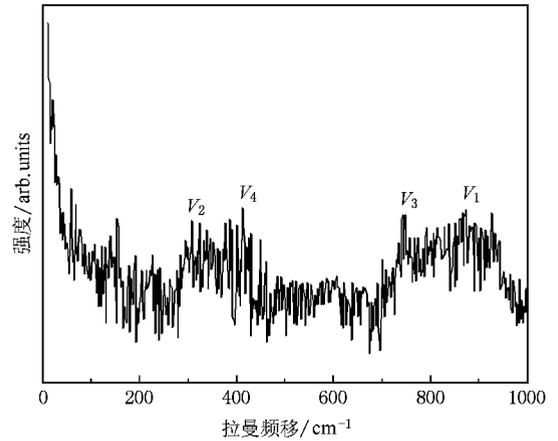
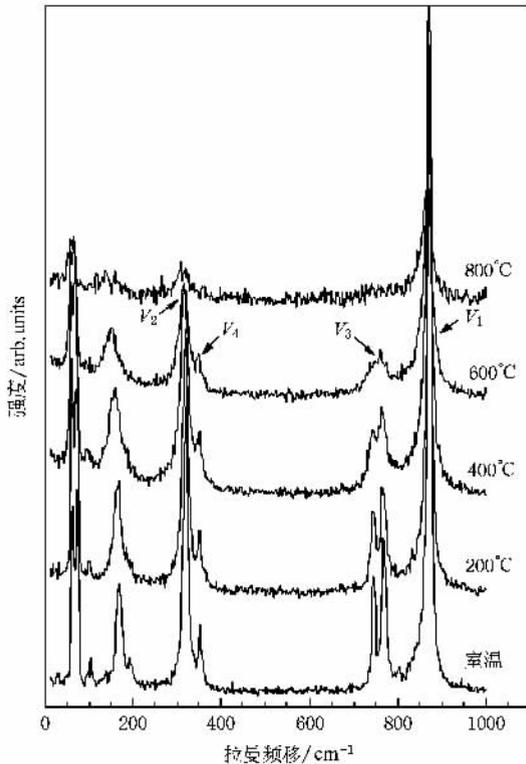
## 2. 实 验

实验中所用的 PbMoO<sub>4</sub> 单晶采用 CZ 法生长. 从晶体粗坯中切割尺寸为 5 mm × 10 mm × 1.2 mm 的 PbMoO<sub>4</sub> 晶体样品, 将该样品置于比其尺寸稍大的白金舟内, 放入我们自行研制的微晶生长装置<sup>[7,8]</sup>内加热. 用 Pt/Pt-Rh 热电偶和温度控制仪(精度 0.1°C)控制温度. 拉曼光谱测量使用的是上海大学钢铁冶金重点实验室的 Jobin Y'von U1000 型显微高温拉曼光谱仪. Nd:YAG 的倍频光(532 nm)激光器(150 mW)作为激发光源. 光路采用背向散射配置, 以 ICCD(强电荷耦合装置)为探测器. 光谱仪精度为 2 cm<sup>-1</sup>, 实验研究的光谱范围 1000—50 cm<sup>-1</sup>.

我们测量了 PbMoO<sub>4</sub> 晶体常温、高温及其熔体的拉曼光谱(如图 1、图 2、图 3).

\* 国家自然科学基金(批准号 50472104)资助的课题.

† E-mail: luobei666@126.com

图1 PbMoO<sub>4</sub> 晶体常温拉曼光谱图3 PbMoO<sub>4</sub> 熔体拉曼光谱图2 PbMoO<sub>4</sub> 晶体高温拉曼光谱

### 3. 结果和讨论

PbMoO<sub>4</sub> 晶体的每个晶胞含有两个分子,具有点群对称  $C_{4h}$  和空间群对称  $C_{4h}^6$ . 它的基本结构单元是  $Pb^{2+}$  阳离子和  $[MoO_4]^{2-}$  基团. 根据理论分析的结果, PbMoO<sub>4</sub> 晶体具有 24 种光学振动模式 ( $3A_g + 5B_g + 5E_g + 4A_u + 4E_u + 3B_u$ , 其中,  $E$  表示的振动模式是双重简并的) 和两种声学振动模式 ( $A_u + E_u$ ). 光

学振动模式中, 有 13 个拉曼活性模式 ( $3A_g + 5B_g + 5E_g$ ) (见表 1). 由于  $[MoO_4]^{2-}$  基团和其余部分晶格的弱耦合作用, 可以将 PbMoO<sub>4</sub> 晶体的振动模式分为内振动模式和外振动模式. 内振动模式对应于具有固定质心的  $[MoO_4]^{2-}$  基团的内部振动; 外振动模式对应于  $Pb^{2+}$  阳离子和刚性  $[MoO_4]^{2-}$  基团的运动<sup>[9, 10]</sup>. 按照商群分析结果, 一个具有  $T_d$  对称的自由  $[MoO_4]^{2-}$  基团有 4 个内振动模式  $v_1(A_1)$ ,  $v_2(E)$ ,  $v_3(F_2)$ ,  $v_4(F_2)$ , 一个自由转动模式  $v_5(F_1)$  和一个平移模式  $v_6(F_2)$  (见表 1).

当一个自由  $[MoO_4]^{2-}$  基团置于 PbMoO<sub>4</sub> 晶体中, 其  $T_d$  对称性将转化为  $S_4$ . 每个晶胞中的两个  $[MoO_4]^{2-}$  基团也进一步转化为  $C_{4h}$  对称性. 这些对称性的转化使得一些自由  $[MoO_4]^{2-}$  基团的简并振动模式发生分裂, 例如, 在 PbMoO<sub>4</sub> 晶体中, 两个自由  $[MoO_4]^{2-}$  基团的六重简并模式  $v_3(2F_2)$  分裂为  $v_3(A_u)$ ,  $v_3(B_g)$ ,  $v_3(E_g)$  和  $v_3(E_u)$ . 其他模式的情况见表 1. 我们获得的室温下 PbMoO<sub>4</sub> 晶体拉曼光谱 (如图 1) 中, 包含 5 个内振动模式拉曼峰 ( $872\text{ cm}^{-1}$ ,  $770\text{ cm}^{-1}$ ,  $746\text{ cm}^{-1}$ ,  $352\text{ cm}^{-1}$  和  $320\text{ cm}^{-1}$ ) 和 6 个外振动模式拉曼峰 ( $172\text{ cm}^{-1}$ ,  $168\text{ cm}^{-1}$ ,  $106\text{ cm}^{-1}$ ,  $102\text{ cm}^{-1}$ ,  $74\text{ cm}^{-1}$  和  $64\text{ cm}^{-1}$ ). 该实验结果与已报道的室温 PbMoO<sub>4</sub> 晶体拉曼光谱<sup>[9, 10]</sup> 相符合.

不同温度下的 PbMoO<sub>4</sub> 晶体拉曼光谱 (如图 2), 随温度的增加, 所有拉曼谱峰展宽. 外振动模式谱峰明显移向较低频率. 该温度依赖性是由于 PbMoO<sub>4</sub> 晶体内部振动的非谐性所致<sup>[11-13]</sup>. 值得注意的是  $600^\circ\text{C}$  时的拉曼谱线, 由于两个  $v_3$  峰 ( $v_3(B_g)$  和  $v_3(E_g)$ ) 的合

表 1 PbMoO<sub>4</sub> 晶体拉曼振动模式和频移解析

振动模式和对称性		
自由 [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 基团 ( <i>T<sub>d</sub></i> )	晶格中的四面体 ( <i>C<sub>4h</sub></i> )	拉曼频移/cm <sup>-1</sup>
内模: <i>v</i> <sub>1</sub> (2 <i>A</i> <sub>1</sub> ) <sup>1</sup> )	<i>A<sub>g</sub></i>	872
	<i>B<sub>u</sub></i>	禁止
	<i>A<sub>u</sub></i>	拉曼非活性
	<i>B<sub>g</sub></i>	770
	<i>E<sub>g</sub></i>	746
	<i>E<sub>u</sub></i>	拉曼非活性
	<i>A<sub>u</sub></i>	拉曼非活性
	<i>B<sub>g</sub></i>	—
	<i>E<sub>g</sub></i>	352
	<i>E<sub>u</sub></i>	拉曼非活性
<i>v</i> <sub>3</sub> (2 <i>F</i> <sub>2</sub> )	<i>B<sub>u</sub></i>	禁止
	<i>A<sub>g</sub></i>	320
	<i>B<sub>g</sub></i>	—
<i>v</i> <sub>4</sub> (2 <i>F</i> <sub>2</sub> )	<i>A<sub>u</sub></i>	拉曼非活性
	<i>B<sub>u</sub></i>	禁止
	<i>A<sub>g</sub></i>	168
<i>v</i> <sub>2</sub> (2 <i>E</i> )	<i>E<sub>g</sub></i>	172
	<i>E<sub>u</sub></i>	拉曼非活性
	转动 <i>v</i> <sub>5</sub> (2 <i>F</i> <sub>1</sub> )	<i>A<sub>g</sub></i>
<i>E<sub>g</sub></i>		102
<i>E<sub>u</sub></i>		拉曼非活性
外模: <i>i</i>	<i>A<sub>u</sub></i>	拉曼非活性
	<i>E<sub>g</sub></i>	74
	<i>B<sub>g</sub></i>	64
	<i>E<sub>u</sub></i>	拉曼非活性
	<i>B<sub>g</sub></i>	106

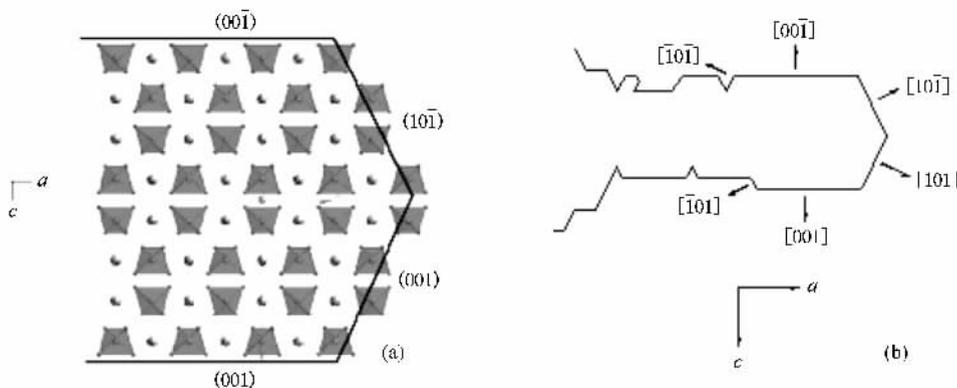
a) “2”表示每个晶胞中含有 2 个 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团。

并, 外振动模式仅包含 4 个谱峰, 这与自由 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团的拉曼光谱非常相似。上述结果证明: PbMoO<sub>4</sub> 晶体内自由 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团的点称性随温度的升

高而增加<sup>[10]</sup>。处于熔点温度(1065℃)附近的 PbMoO<sub>4</sub> 熔体拉曼光谱(如图 3)。由于在熔体状态下长程有序的晶格结构遭到破坏, 外振动模式谱峰难以辨别。*v*<sub>1</sub>(*A*<sub>1</sub>)、*v*<sub>2</sub>(*E*)、*v*<sub>3</sub>(*F*<sub>2</sub>)和 *v*<sub>4</sub>(*F*<sub>2</sub>) 四个振动模式谱峰进一步展宽, *v*<sub>1</sub>(*A*<sub>1</sub>)和 *v*<sub>2</sub>(*E*)谱峰分别与 *v*<sub>3</sub>(*F*<sub>2</sub>)和 *v*<sub>4</sub>(*F*<sub>2</sub>)谱峰重叠。该 PbMoO<sub>4</sub> 熔体拉曼光谱是典型的自由 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团拉曼光谱。这充分说明 PbMoO<sub>4</sub> 熔体中存在自由的 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团。

Zeng 等人分析了用 CZ 法生长的 PbMoO<sub>4</sub> 单晶中的亚晶粒, 发现在 PbMoO<sub>4</sub> 晶体生长过程中经常发生枝晶生长和小面生长<sup>[14]</sup>, 并且枝晶仅在十个低指数结晶面上出现, 即 2 个 {001} 面和 8 个 {101} 面。枝晶中的典型结晶学方位, 如图 4<sup>[14]</sup>所示。下面我们将重点讨论晶体生长的习性, 解释枝晶生长的原因。

按照晶体生长习性的 PBC 模型<sup>[15-20]</sup>, 晶面的相对生长速率与吸附能(当厚度为 *d<sub>hkl</sub>* 的生长薄片结合到由 Miller 指数 *hkl* 确定的晶面时, 所释放的能量)成比例。生长基元和不同晶面间的相互作用对吸附能具有明显影响。相互作用越强, 吸附能就越大, 从而相应的晶面生长越快。PbMoO<sub>4</sub> 晶体中, 不同晶面具有不同的极性, 例如, 只包含 Pb<sup>2+</sup> 或 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 的面(平行于 {101} 面, 法向为 <101> 方向)的极性最强, 而 {001} 面为中性(如图 4)。由前面的讨论我们知道: PbMoO<sub>4</sub> 熔体中的生长基元是 Pb<sup>2+</sup> 阳离子和 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团。当熔体中的 Pb<sup>2+</sup> 阳离子和 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团向晶面上结合时, 由于静电作用, 它们将分别优先结合到包含 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 基团和 Pb<sup>2+</sup> 阳离子的晶面上。结果, PbMoO<sub>4</sub> 晶体呈现沿 <101> 方向生长的习性, 这也是枝晶在该方向(如 *a* 和 *b* 轴, 沿 *a*, *b* 轴方向生长可视为两个 <101> 方向生长的叠加)生长和堆叠的原因。该结果与 Zeng 等人的结论<sup>[14]</sup>一致。

图 4 PbMoO<sub>4</sub> 晶体结构(a)和典型枝晶示意图(b)

CZ法晶体生长过程中,晶体/熔体边界层内的组分过冷和温度振荡会导致枝晶生长,进而导致晶体缺陷和多晶的形成.因为CZ法晶体生长是晶体沿籽晶方向的强迫生长,所以,如果选取籽晶方向垂直于枝晶生长的方向,枝晶生长将被有效的抑制.对 $\text{PbMoO}_4$ 晶体生长而言,枝晶有沿 $\langle 101 \rangle$ 方向生长的趋势,因此,籽晶取向应该是平行于其 $\{101\}$ 面所围成的棱锥表面的方向(如图5),它们与 $c$ 轴夹角在 $24.16^\circ$ ( $\angle EDF$ )到 $32.39^\circ$ ( $\angle EDC$ )范围内. Sabharwal 等人<sup>[2]</sup>和 Bonner 等人<sup>[3]</sup>关于 $\text{PbMoO}_4$ 晶体生长籽晶取向的结论是与 $c$ 轴夹角大约在 $20^\circ$ 到 $30^\circ$ 之间,与我们的结果符合.

## 4. 结 论

我们获得了不同温度下 $\text{PbMoO}_4$ 晶体和熔体的高温拉曼光谱.分析表明:随温度的增加,所有拉曼谱峰展宽,外振动模式谱峰明显移向较低频率.通过研究 $\text{PbMoO}_4$ 熔体的拉曼光谱,我们发现: $\text{PbMoO}_4$ 熔体中存在自由的 $[\text{MoO}_4]^-$ 基团,并且进一步研究了以 $\text{Pb}^{2+}$ 阳离子和 $[\text{MoO}_4]^-$ 基团作为生长基元的

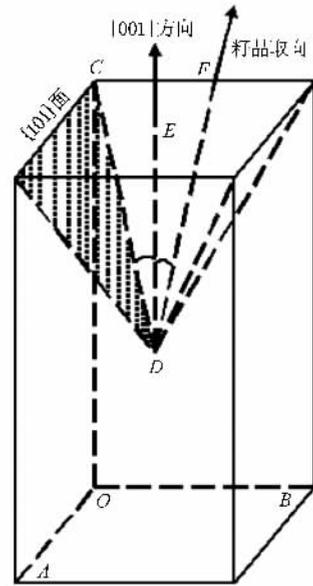


图5  $[001]$ 方向和籽晶取向的关系

$\text{PbMoO}_4$ 晶体生长习性.最终我们提出: $\text{PbMoO}_4$ 晶体生长的最佳籽晶取向是平行于其 $\{101\}$ 面所围成的棱锥表面的方向.

[1] Pinnow D A, Van Uiter L G, Warner A W, Bonner W A 1969 *Appl. Phys. Lett.* **15** 83  
 [2] Sabharwal S C, Sangeeta, Desai D G 2006 *Cryst. Growth Des.* **6** 58  
 [3] Bonner W A, Zydzik G J 1970 *J. Cryst. Growth* **7** 65  
 [4] Takano S, Esashi S, Mori K, Namikata T 1974 *J. Cryst. Growth* **24/25** 437  
 [5] Wu Y Q, Jiang G C, You J L, Hou H Y, Chen H, Xu K D 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7883  
 [6] You J L, Jiang J C, Xu K D 2001 *J. Non-cryst. Solids* **282** 125  
 [7] Qiu H L, Wang A H, Liu X J, Yin S T 2002 *Journal of Synthetic Crystals* **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]  
 [8] 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]

[9] Porto S P S, Scott J F 1967 *Phys. Rev.* **157** 716  
 [10] Basiev T T, Sobol A A, Voronko Yu K, Zverev P G 2000 *Opt. Mater.* **15** 205  
 [11] Sinagawa T, Suda J, Sato T, Saito H 2000 *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** 464  
 [12] Suda J, Chiba H, Sato T 1998 *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 20  
 [13] Suda J, Tsutomu S 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1707  
 [14] Zeng H C, Chong T C, Lim L C, Kumagai H, Hirano M 1994 *J. Cryst. Growth* **140** 148  
 [15] Hartman P, Perdok W G 1955 *Acta Crystallogr.* **8** 49  
 [16] Hartman P, Perdok W G 1955 *Acta Crystallogr.* **8** 521  
 [17] Hartman P, Perdok W G 1955 *Acta Crystallogr.* **8** 525  
 [18] Berkovitch-Yellin Z 1985 *J. Am. Chem. Soc.* **107** 8239  
 [19] Brunsteiner M, Jones A G, Pratola F, Price S L, Simons S J R 2005 *Cryst. Growth Des.* **5** 3  
 [20] Lahav M, Leiserowitz L 2006 *Cryst. Growth Des.* **6** 619

# Study of growth units and the growth habit of $\text{PbMoO}_4$ crystal using high temperature Raman spectra<sup>\*</sup>

Zhou Wen-Ping<sup>1)†</sup> Wan Song-Ming<sup>1)</sup> Zhang Xia<sup>1)</sup> Zhang Qing-Li<sup>1)</sup>

Sun Dun-Lu<sup>1)</sup> Qiu Huai-Li<sup>1)</sup> You Jing-Lin<sup>2)</sup> Yin Shao-Tang<sup>1)</sup>

1  $\times$  *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

2  $\times$  *School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China*

( Received 28 March 2008 ; revised manuscript received 14 May 2008 )

## Abstract

High temperature Raman spectroscopy has been used to probe the growth units existing in  $\text{PbMoO}_4$  melt. According to the Raman spectra of  $\text{PbMoO}_4$  crystal at various temperatures and the melt just above the crystal melting point, we found that  $\text{Pb}^{2+}$  cations and  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  groups acting as the growth units exist in the melt. Further, we have studied the interaction between the growth units and various low-index planes of  $\text{PbMoO}_4$  crystal. The crystal growth habit and the cause of dendrite growth are explained. Finally, we point out that the best seed orientations for the crystal growth are parallel to its  $\{101\}$  planes.

**Keywords** : lead molybdate crystal, dendrites, seed orientation, Raman spectrum

**PACC** : 7830, 8110F, 6100

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50472104 ).

<sup>†</sup> E-mail : luobei666@126.com