

β -BBO 晶体的结晶习性与形成机理*

仲维卓 洪慧聪 路治平 赵天德 华素坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

唐鼎元 赵庆兰

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘 要

从结晶化学角度出发,研究了 β -BBO 结构中的基本结构单元, $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环状络阴离子的结晶方位与晶体各族晶面的对应关系. 根据 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaB}_2\text{O}_4$ 溶液结构的测定资料,提出 β -BBO 晶体生长基元的结构形式和生长基元往各族晶面上叠合的规律. 讨论了 β -BBO 晶体结晶习性的形成机制. 由于物理化学条件的不同,生长基元的维度也不相同,而不同维度的生长基元往晶体各族晶面上的叠合速率比也会发生相应的变化,这是导致晶体形貌上形成多变性的原因.

关键词 生长基元、结晶习性、生长机制

β - BaB_2O_4 (简称 BBO) 晶体是 70 年代末期发现的一种新型非线性光学材料,它是激光倍频 (SHG), 光参量放大 (OPA) 和光参量振荡 (OPO) 的理想材料,对其非线性光学机理已进行过深入的研究,陈创天提出离子基团模型的理论^[1]. 但对 BBO 晶体的结构、形貌和形成机理方面的资料却很少报道^[2-15],作者研究了熔盐法生长 BBO 晶体的结晶习性和形成机理. 从晶体结构出发,研究了 BBO 晶体结构与晶体结晶形貌之间的关系. 根据晶体配位场理论,分析了晶体中环状络阴离子 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 的结晶方位与各族晶面的对应关系及晶面的显露程度,根据晶体中各组单形的显露特征,反馈出对晶体结构更深入一步的认识. 另外,根据对生长溶液结构测定的结果,提出了晶体生长基元的结构形式和生长基元往各族晶面上的叠合规律,从而把晶体结构和晶体结晶形貌有机地联系起来,得到由表及里,由宏观到微观的统一.

1 BBO 晶体的结构与形貌

1.1 BBO 晶体结构

BBO 属于三方晶系,对称型为 L^3P , 空间群 C_3^6-R3c , 有两种配位结构;一种是 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 的

1993-08-30 收稿, 1994-01-24 收修改稿.

* 国家科学技术委员会“攀登计划”和国家自然科学基金资助项目.

单环结构,一种是 $[\text{BaO}_8]^{14-}$ 的立方结构. BBO 晶体的结构基元为 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 单环结构,该环中3个桥氧相互呈 120° ,2个桥氧与 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 相交 30° ,一个桥氧正对向 $m_2\{\bar{1}010\}$,见图1. 同样有两个桥氧与锥面 $R\{10\bar{1}2\}$ 相交 30° ,一个桥氧对向 $r\{\bar{1}014\}$.

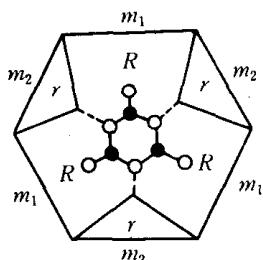


图1 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环在 BBO 晶体中的结晶方位

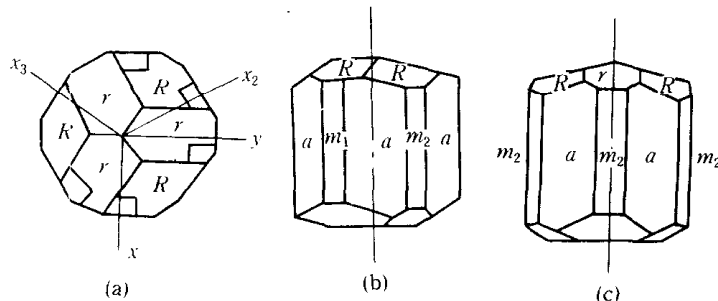


图2 BBO 晶体理想结晶形貌

1.2 BBO 晶体结晶形貌

用熔盐法生长晶体时各族晶面都可以得到充分显露,并且可以通过改变温度梯度和熔剂的办法来改变晶体各个面族的生长速率. 用熔盐法生长 BBO 晶体时通常易显露的晶面有:三方锥面 $R\{10\bar{1}2\}$, $r\{\bar{1}014\}$,三方柱 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 和 $m_2\{\bar{1}010\}$ 以及六方柱 $a\{12\bar{1}0\}$ 和锥面 $S\{11\bar{2}2\}$,见图2. 三方柱 $m_2\{\bar{1}010\}$ 和三方锥 $\{\bar{1}014\}$ 面族的生长速率明显地受温度梯度所影响,随着温度梯度的增大($>5^\circ/\text{cm}$)三方柱 $m_2\{\bar{1}010\}$ 面比 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 面生长速率慢,而 $r\{\bar{1}014\}$ 面比 $R\{10\bar{1}2\}$ 面生长速率快,显露的面积亦小. 反映在晶体形貌上呈明显的三方结构,但是温度梯度变化对六方柱 $a\{12\bar{1}0\}$ 面族生长速率的影响并不明显.

2 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 溶液的结构与 BBO 晶体生长基元

2.1 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 体系的溶液结构

关于偏硼酸盐的溶液结构 Voronko^[10]等人通过高温拉曼光谱(HTRS)进行过测定,发现溶液中的结构单元为 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 三角形, $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ 双三角形和 $[\text{B}_2\text{O}_6]^{6-}$ 三联单环结构. 在 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaB}_2\text{O}_4$ 的溶液中主要结构单元为 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 三联单环结构. 在 $[\text{MBO}_2][\text{M}=\text{Na} \cdot \text{Cs}-\text{BaB}_2\text{O}_4]$ 的溶液中,在出现自发成核时,溶液中主要是 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环状结构. 由此可见,当溶液中加入 Na^+ 或 Cs^+ 时,溶液的结构主要是由 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 络阴离子组成. 生长 BBO 晶体是以 Na_2O 为溶剂,所以溶液中的结构应该是以 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 为结构单元.

2.2 BBO 晶体的生长基元

通过 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系溶液结构的分析,在溶液中 B-O 结构形式已具有晶体中的配位结构特征,例如: $[\text{BO}_3]$ 三角形, $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环状结构等都是硼酸盐系晶体中常见的络阴离子结构单元,所以可以认为溶液中晶体生长基元是以配位结构单元为基础,BBO 晶体是以 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 络阴离子为基本结构单元,是由钡离子将这些单元连接起来的. 溶液中 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环状结构中的三个桥氧与溶液中阳离子 Ba 相连. 通过 Ba^{2+} 把 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环连接起来构成生长基元,生长基元的维度大小与 Ba 离子和 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环的连接数目有关. 在不同的过饱和度条件下, Ba^{2+} 与 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环的连接机率是不等的. 当溶液过饱和度低时, Ba^{2+} 可与2个 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环相连,构成二联分子的生长基元 $\text{Ba}[\text{B}_3\text{O}_6]_2^{12-}$. 随着溶液过饱和度的提高,可以形成三联分子

$\text{Ba}[\text{B}_3\text{O}_6]_3^{7-}$, $\text{Ba}_2[\text{B}_3\text{O}_6]_3^{5-}$, 六联分子 $\text{Ba}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_6^{12-}$ 和十六联分子 $\text{Ba}_8[\text{B}_3\text{O}_6]_{16}^{12-}$ 等, 见图 3. 当生长基元为十二联分子时已达到晶胞级维度. 从生长基元的稳定性来分析, 生长基元维度越大, Ba 与 O 结合的数目增多, 其稳定性越高. 当生长基元为六联分子时, B 与 O 就满足了八配位.

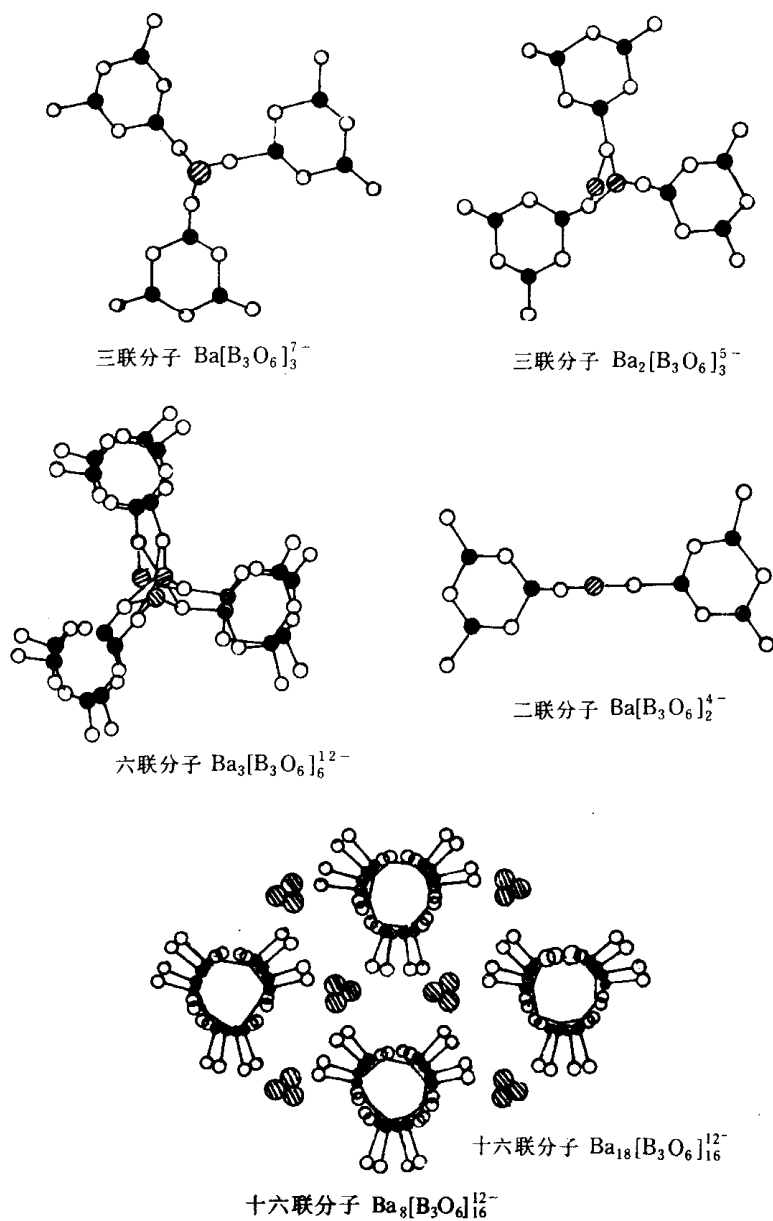


图 3 BBO 晶体不同维度的生长基元

3 生长基元往晶体各个面族上叠合

溶液中生长基元在各个面族上的叠合速率, 取决于生长基元的桥氧与生长界面上 Ba^{2+} 的连接数目和桥氧与界面间夹角. 由于生长基元往界面上叠合时首先通过 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环中的桥氧与界面上 Ba^{2+} 相连, 所以从生长基元往界面上叠合时桥氧的数目与界面间夹角的关系中可以看出, 桥氧正对向的面族比斜交的面族更容易叠合. 因为此时受界面的斥力最小, 随着生长

基元维度的增大,与界面上叠合的桥氧数目增多,生长速率也会相应增快。

3.1 生长基元在三方柱 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 和 $m_2\{\bar{1}010\}$ 面上叠合

生长基元往晶面上叠合是通过桥氧直接与晶面上的钡离子相连接。因此,生长基元往晶面上叠合的难易程度主要取决于生长基元的桥氧与晶面连接的数目,它和稳定性有关。生长基元 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环中有两个桥氧同时与柱面 m_1 相连接,而且每个桥氧与晶面间夹角均为 30° 。呈对称分布,所以稳定性较好,故 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 面生长速率较快。生长基元 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环中的一个桥氧正对向 $m_2\{\bar{1}010\}$ 面,斥力虽然最小,但因为只与一个桥氧相连。而 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 面可以有两个桥氧同时相连,故其稳定略逊一筹,所以 $m_2\{\bar{1}010\}$ 面的生长速率比 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 面为慢。

随着生长基元维度的增大,与晶面连接的桥氧数目增多,生长基元往 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 面上叠合就更容易,稳定性也相应提高。生长基元为二联分子 $\text{Ba}[\text{B}_3\text{O}_6]_2^{4-}$ 时有两个桥氧与 $m_1\{10\bar{1}0\}$ 面相连,三联分子 $\text{Ba}_2[\text{B}_3\text{O}_6]_3^{5-}$ 中有三个桥氧与之相连接,六联分子 $\text{Ba}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_6^{12-}$ 中有六个桥氧与之连接,所以随着溶液过饱和度的提高,生长基元维度增大, $m_1\{10\bar{1}0\}$ 面的生长速率明显加快。晶体结晶形貌上的三方结构特征更加突出。

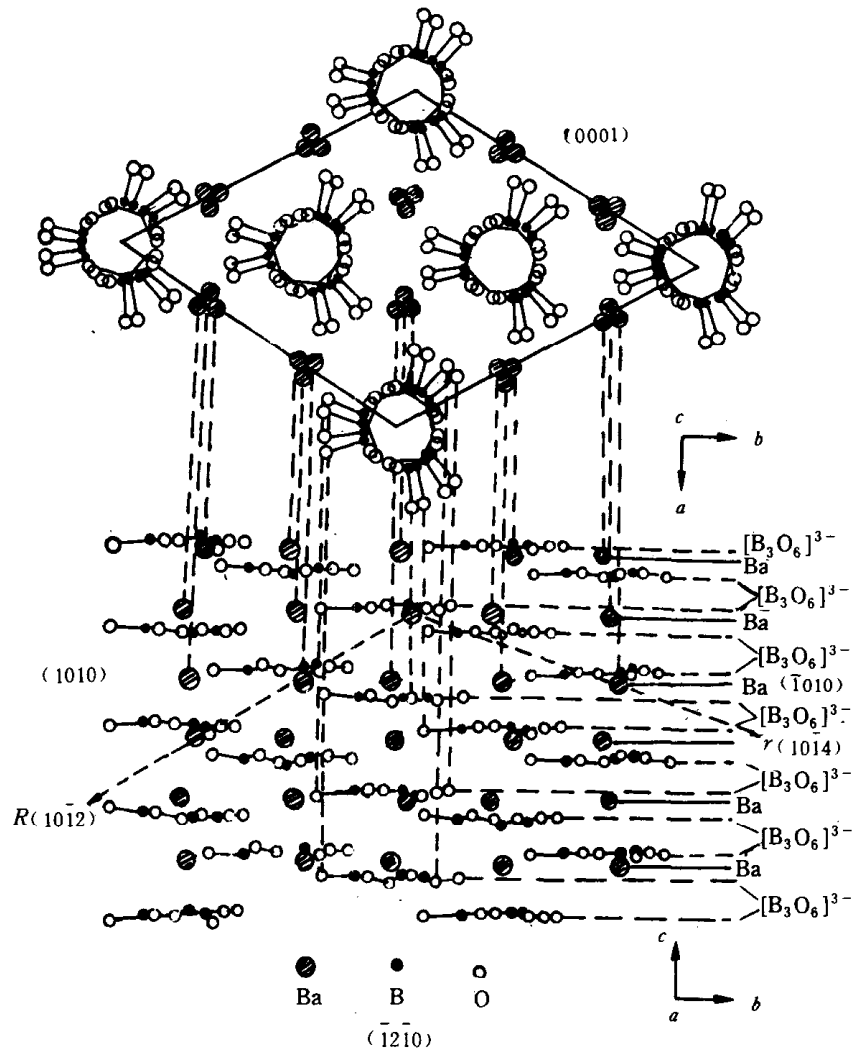


图4 BBO 晶体中 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 环在晶体中结晶方位与 Ba^{2+} 相对位置在 $c(0001)$ 和 $(\bar{1}210)$ 面投影

3.2 生长基元在三方锥面 $R\{10\bar{1}2\}$ 和 $r\{\bar{1}014\}$ 面上叠合

由于三方锥面 $r\{\bar{1}014\}$ 与正极 $c(0001)$ 面间的夹角较小 (16°), 所以该面族的结晶习性也与正极面相近, 故生长基元 $[B_3O_6]^{3-}$ 络阴离子就比较容易往该面族上叠合, 这是使该面族生长速率快的主要原因. 另外, 该面族 Ba 离子密度较锥面 $R\{10\bar{1}2\}$ 的密度低, $[B_3O_6]^{3-}$ 环显露的数目也较 $R\{10\bar{1}2\}$ 面为少, 故对生长基元 $[B_3O_6]^{3-}$ 的斥力也较 $R\{10\bar{1}2\}$ 为小. 因此锥面 $r\{\bar{1}014\}$ 的生长速率较 $R\{10\bar{1}2\}$ 面为快, 显露面积亦小. 而 $R\{10\bar{1}2\}$ 面与正极面交角为 30.3° , 故正极面的结晶习性特征在该面族得不到充分显示, 所以该面族生长速率较慢, 实际上该面族顽强显露, 而且显露面积亦较大, 见图 4.

3.3 生长基元在六方柱 $a\{12\bar{1}0\}$ 面上叠合

从图 1 中可以看出, 生长基元 $[B_3O_6]^{3-}$ 环的 3 个桥氧分别与 $a\{12\bar{1}0\}$ 面相交 30° , 生长基元受晶面斥力较大, 往晶面上叠合比较困难, 故该面生长速率较慢, 显露面积亦大. 该单形是 BBO 晶体的一个特征单形, 由于它的显露更进一步阐明了 BBO 晶体的空间群应属于 $R3C$.

3.4 生长基元在底面 $c(0001) \cdot (000\bar{1})$ 上叠合

晶体生长基元在 $[0001]$ 方向是层状分布的, 由 Ba^{2+} 把 $[B_3O_6]^{3-}$ 单环连接起来, Ba 与 O 的配位数是 8, $[B_3O_6]^{3-}$ 环中的二个桥氧与 Ba 离子相连接. 但是, Ba 离子的分布并不是在 $[B_3O_6]^{3-}$ 层的中间, 而是偏向 $[0001]$ 一边, Ba 层和 $[B_3O_6]^{3-}$ 层在 c 轴方向的分布是不对称的 (见图 4). c 轴为晶体的极轴方向, (0001) 和 $(000\bar{1})$ 为晶体的正、负极面. 由于晶体的生长基元具有络阴离子结构特征, 所以 $[0001]$ 方向的生长速率较 $[000\bar{1}]$ 方向为快. 这是极性晶体的结晶习性特征^[17, 18].

4 讨 论

(1) 通过 β -BBO 晶体生长溶液中结构基元和生长基元的研究, 可以认为高温溶液中晶体的生长基元具有负离子配位多面体的结构特征.

(2) 生长基元在各个面族上的叠合, 一方面取决于界面接纳生长基元的连接点数 (阳离子数目), 另一方面是生长基元 $[B_3O_6]^{3-}$ 桥氧与晶面对向的角度有关. 当生长界面接纳生长基元自由端数目多时, 该面族生长速率就快, 桥氧正对向的晶面生长速率比桥氧扁斜指向晶面时的生长速率为快.

(3) 晶体的结晶形貌与生长基元维度的关系. 在不同过饱和度的条件下, 生长基元的维度是不同的, 而不同维度的生长基元往晶体各面族上叠合的速率是不等的. 因此, 随着溶液中生长基元维度的变化, 晶体各个面族生长速率比也发生相应的改变, 这就是形成晶体形貌多变性的主要原因.

参 考 文 献

- [1] 陈创天等, 中国科学, B 辑, 1984, (6): 598.
- [2] Levin, E. M. et al., J. Res. Natl. Bur. Stand., 1949, 42: 131.
- [3] Weir, E. C., Schroeder, R. A., J. Res. Natl. Bur. Stand., 1964, 86a: 465.
- [4] Hubner, K. H., Jahrb. Neues, Mineral. Monatsh, 1969, 335.
- [5] Mighell, A. D. et al., Acta Cryst., 1966, 20: 819.

- [6] 卢绍芳等, 物理学报, 1982, **31**: 948.
- [7] 洪慧聪等, 科学通报, 1991, **36**: 1587.
- [8] Liebertz, J., Stahr. S., *Z. Kristallogr.*, 1983, **91**: 165.
- [9] Fhohlich, R., *Z. Kristallogr.*, 1984, **168**: 109.
- [10] 黄清镇等, 物理学报, 1981, **30**: 559.
- [11] 梁敬魁等, 化学学报, 1992, **40**: 990.
- [12] 陈创天等, 物理学报, 1977, **29**: 1000.
- [13] 陈创天等, 物理学报, 1976, **26**: 124.
- [14] 江爱栋等, 人工晶体, 1983, **12**: 148.
- [15] 唐鼎元等, 人工晶体, 1983, **12**: 149.
- [16] Voronko, YU, K. *et al.*, *ICCG-10 Poster*, 1992, **B34**: 57.
- [17] 仲维卓、华素坤, 化学通报, 1992, **12**: 17.
- [18] 仲维卓、华素坤等, 人工晶体学报, 1991, **20**: 82—88.