

大尺寸氧化物功能晶体的熔体结构研究进展

刘 锋¹, 陈昆峰², 彭 超¹, 薛冬峰¹

(1. 中国科学院深圳先进技术研究院多尺度晶体材料研究中心, 广东 深圳 518055;

2. 山东大学新一代半导体材料研究院晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 大尺寸功能晶体氧化物广泛应用于军事、高端制造、医疗等领域。熔体的结构和性质对于生长大尺寸高质量的功能晶体而言十分关键。本文综述了氧化铝、钇铝石榴石、铌酸锂等典型氧化物晶体的熔体结构特征。研究表明这几种熔体中都存在几种由金属阳离子与氧离子配位形成的不同多面体结构基元, 这些结构基元的配位数、键长、空间结构以及各种基元数量的相对占比与晶体中的存在显著差异, 并且结构基元的种类和占比与温度具有一定关联关系。在熔体中, 这些结构基元相互连接形成网状结构, 阴阳离子都可以作为节点在熔体中连接结构基元多面体。相变和熔体结构动态转变反映了晶体生长的热力学和动力学过程, 揭示结构相变和熔体的结构演变动力学过程将有助于从深层次理解大尺寸晶体的实际生长机理。在生长界面处诱导形成特定熔体结构基元, 构筑长程、均一的介尺度化学键合结构, 有助于实现高品质大尺寸晶体生长。

关键词: 熔体结构; 结构基元; 网络结构; 大尺寸; 氧化物晶体

中图分类号: O754 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)02-0332-13

网络出版时间: 2022-11-04



Recent Advances and Perspectives on Melt Structures of Large-Size Functional Oxide Crystals

LIU Feng¹, CHEN Kunfeng², PENG Chao¹, XUE Dongfeng¹

(1. Multiscale Crystal Materials Research Center, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China; 2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Novel Semiconductors, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The structure of melt is very important for the growth of high-quality large-size functional oxides, which are such materials widely used in military, high-tech manufacturing, and medical treatment. The structures for three typical functional oxide melts, such as oxide alumina, yttrium aluminum garnet, and lithium niobate have been reviewed in this paper. Several coordination units formed by cations and anions exist in each melt, and the coordination number, bond length, spatial structure and the percentage of various coordination units in the melts are obviously different from those in the corresponding crystals. The properties of these structure units are dependent on temperature. The coordination units connected with each other by the nodes. Both the cations and anions in the melts can be acted as nodes to connect the coordination units (polyhedron) in the melts. Phase transition is the kinetic process of melt structure transformation. Therefore, in addition to the melt structure, revealing the melt structure evolution kinetic process will help to understand the growth mechanism of large-sized crystals from a deep level.

Keywords: structure of melt; dynamic coordination unit; network; large-size; oxide crystal

大尺寸晶体材料已被广泛应用于军事、空间探测、激光、通讯等重要领域。近年来, 随着高新技术的飞速发展, 获取大尺寸、高品质晶体材料已成

为制约相关行业发展的瓶颈, 例如上海超强超短激光实验装置需要钛宝石晶体, “悟空”号暗物质粒子探测卫星、医疗影像设备需要闪烁晶体, 半导体器

收稿日期: 2022-04-18。 修订日期: 2022-05-13。

基金项目: 国家自然科学基金委重点项目(51832007); 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2020ZD35); 山东省产业技术研究院研发项目(Z1250020005); 山东大学齐鲁青年学者。

第一作者: 刘 锋(1990—), 男, 博士。

通信作者: 薛冬峰(1968—), 博士, 研究员。

Received date: 2022-04-18. Revised date: 2022-05-13.

First author: LIU Feng (1990—), male, Ph.D.

E-mail: f.liu@siat.ac.cn

Correspondent author: XUE Dongfeng (1968—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: df.xue@siat.ac.cn

件、集成电路需要硅单晶。随着晶体尺寸增加,晶体的品质和均匀性问题更加突出,直接影响器件的可靠性、耐久性^[1]。晶体生长过程涉及多重物理和化学问题,大尺寸晶体的生长更涉及到不同尺度上的相变、界面变化、缺陷形成与增殖机理。熔体法是生长大尺寸功能晶体的常用方法,例如提拉法^[1]、泡生法^[2-3]、坩埚下降法^[4]和微下拉法^[5-6]等。从高温熔体到晶体的相变过程与熔体结构密切相关,功能晶体的品质也受熔体结构的影响^[7-11]。

在结晶过程中,晶体和熔体的界面附近存在一个固-液生长边界层,熔体在该区域中完成向晶体的转变^[7-8]。在生长边界层内熔体结构基元转成与晶体单胞结构一致的生长基元,在晶体的周期网格静电场作用下,生长基元调整取向并与生长界面一致,最后精确有序地叠合到晶体表面完成生长^[11]。熔体结构基元的演变在晶体生长过程中至关重要,因此,清楚理解熔体中的结构是必要的。迄今,已有多种氧化物功能晶体的熔体结构被研究和揭示,例如氧化铝、钇铝石榴石、铈酸锂等。温度、容器类型、加热时间、气氛等是影响熔体结构的主要外在因素。基于无容器法的锥形喷嘴悬浮法^[12-13]、空气动力学悬浮法^[14-15],可以克服容器对熔体结构的影响,成为研究高温熔体的方法。本综述主要总结氧化铝、钇铝石榴石、铈酸锂等几种常见的大尺寸氧化物晶体材料的熔体结构研究进展。这几种晶体具有重要

的商业价值,广泛应用于 LED、激光、滤波器、光电调制器、核辐射探测、医疗影像等领域。

本工作首先回顾了表征熔体结构的常用测量方法和计算方法,其中包括 Raman、X 射线和中子衍射测量结构因子的基本原理,计算熔体结构因子以及配位数等的算法;其次综述了代表性功能晶体的熔体结构,包含氧化铝、钇铝石榴石、铈酸锂等几种熔体结构的研究进展。最后进行了结论与展望,对了解熔体结构对提高熔体法生长晶体的质量具有重要意义,进而有助于提高光学、声学、电学器件的性能。

1 研究方法

1.1 结晶生长的化学键理论与多尺度结晶

结晶生长的化学键理论是指利用三相区描述晶体生长过程。三相区指的是生长体系中包含的晶体、熔体、以及二者之间的过渡区域。在过渡相区,结晶学结构和结晶环境共同决定生长界面处的离子/分子排布,进一步决定化学键合模式。在结晶过程中,结晶热力学和动力学之间存在着竞争和协同的复杂作用,加剧了结晶过程的复杂程度。为了深化对结晶过程的理解,找出关键影响因素,实现高品质晶体的生长,需要分别从物理、化学、工程学的角度出发研究结晶过程(图 1)。基于对熔体中生长稀土晶体的热力学和动力学表达分析,利用结晶

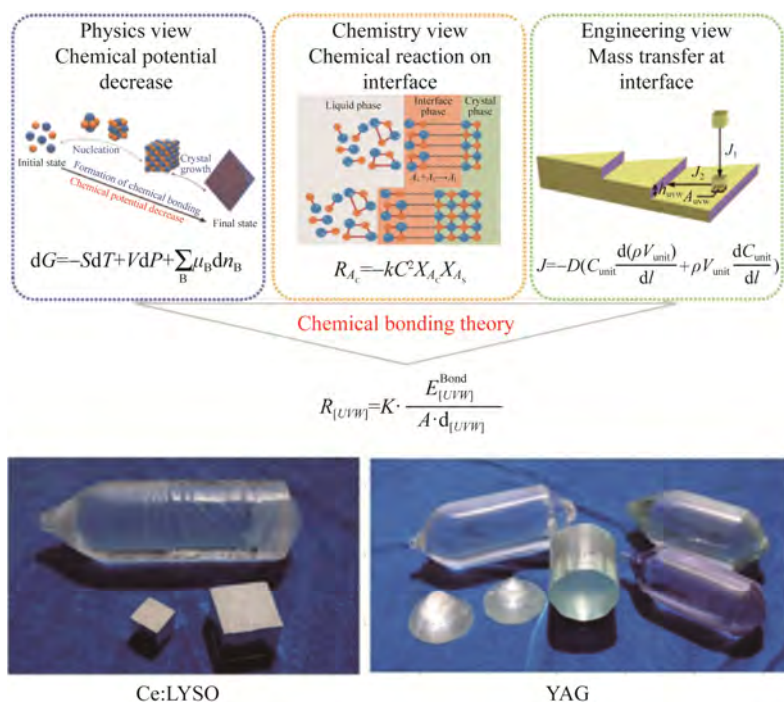


图 1 结晶生长的化学键理论和大尺寸晶体材料^[16]

Fig. 1 Chemical bonding theory of single crystal growth and large-size crystal^[16]

生长的化学键合理论确定与热力学相匹配的动力学生长参数,本课题组实现了沿多个方向(例如[001]、[010]、[110]等)提拉快速生长高品质、大尺寸稀土激光晶体和闪烁晶体的目标^[16]。

多尺度结晶是指生长界面处溶液/熔体中晶体组成之间不同聚集态的能量分布诱导的结晶过程(图 1)。大尺寸晶体快速生长需要满足:在熔体-晶体生长界面处,微观上构筑长程、均一的化学键合结构;宏观上实现各向同性的生长行为,最大限度地暴露高指数晶面。

1.2 实验方法

总结构因子 $S(Q)$ 常用来表征熔体结构^[17],其中第 1 个峰的位置反比于第 1 近邻之间距离。结构因子的 Fourier 变换是对关联函数。第 1 个峰的位置为第 1 近邻的距离。对第 1 个峰的区间积分可得原子的配位数。总结构因子可以通过 X 射线或者中子衍射实验获得。

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{|\omega(Q)|^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \omega_{\alpha}^*(Q) \omega_{\beta}(Q) [S_{\alpha\beta} - 1] \quad (1)$$

其中: $|\omega(Q)|^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \omega_{\alpha}^*(Q) \omega_{\beta}(Q)$ 表示所有权重因子的归一化系数; c_{α} 表示某种物质中元素 α 的占比; $\omega_{\alpha}(Q)$ 是一个复数,在中子散射中与波矢 Q 无关; $S_{\alpha\beta}$ 是 Faber-Ziman 结构因子。偏对关联函数 $g_{\alpha\beta}(r)$, 又名径向分布函数,是 Faber-Ziman 结构

因子的 Fourier 变换。总的对关联函数是总结构因子 $S(Q)$ 的 Fourier 变换。在对关联函数 $g_{\alpha\beta}(r)$ 中,第 1 个峰的位置表示 α 和 β 2 种原子之间的距离,该距离也等于键长。基于 $g_{\alpha\beta}(r)$, 通过在第 1 近邻范围内积分可计算 α 原子配位的 β 原子数 n_{β} ,

$$n_{\beta} = 4\pi\rho\int_0^{r_{\text{cut}}} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (2)$$

其中: ρ 是 β 原子的密度; r_{cut} 是 $g_{\alpha\beta}(r)$ 中第 1 极小值对应的位置。除了键长外,配位数是另一个描述原子配位环境的重要参数,它在晶体熔化前后有明显的变化^[18–19],在大部分氧化物的熔体中,阳离子的配位数比在相应晶体中阳离子的配位数低^[20]。

除了 X 射线和中子衍射之外,分子振动光谱也是表征熔体结构的常用方法之一(图 2)^[22–27]。尤静林团队开发了高温 Raman 光谱技术^[26–27],对 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 PbWO_4 等功能晶体的高温熔体结构进行了研究,填补了国内高温 Raman 光谱技术的空白。以团簇为例,对拉曼光谱原理进行说明。当团簇与频率为 ν_0 的入射光相互作用时,吸收 1 个能量为 ΔE 的光子,团簇由初始的基态 E_0 跃迁至激发态 E_2 。通常情况下,大部分团簇通过释放能量 ΔE 回到基态,因而出射光子的频率与入射光子的频率相同。这个过程称为 Rayleigh 散射。然而,在团簇从激发态 E_2 跃迁到基态 E_0 的过程中,团簇有一定概率跃迁至能量较低的激发态 E_1 ,因此出射光将损失 $h\Delta\nu$ 的能量,出射光子的频率相对于入射光子频率将降低 $\Delta\nu$,这

Hydrogen bond formation was tested *in situ*

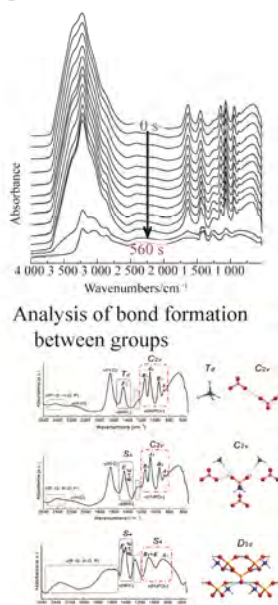


图 2 原位分子振动光谱研究结晶结构动态演变^[21]

Fig. 2 Dynamic evolution of crystal structure detected by *in-situ* molecular vibration spectroscopy^[21]

一过程对应的是 Stokes 散射。在某些情况下, 入射光还没有与团簇发生作用时, 团簇已经处在激发态 E_1 , 在入射光的激发下吸收 ΔE^* 的能量跃迁至更高的激发态 E_2 , 这些团簇再回到基态 E_0 时, 释放的能量将大于 ΔE^* , 出射光的频率大于入射光的频率。这一过程称为反 Stokes 散射。因为处在激发态的团簇数量稀少, 发生反 Stokes 散射的概率低, Raman 光谱信号弱。因此, 在实际运用过程中一般利用 Stokes 散射来探测团簇结构。

结合实验手段探测化学键的变化是理解成核生长的关键(如图 3 所示)。成核过程的模型可包含 2 个基本假设: 熵变化近似和化学键软化。化学键软化是指 2 个原子间的化学键强度减弱, 强度比 2 个原子间正常化学键的强度弱, 但这 2 个原子之间是有相互作用的。第 1 个假设是在单个小尺寸团簇组合

成更大的团簇时, 熵变可以忽略不计。这意味着当团簇组合在一起时, 整个系统的能量来自形成化学键释放的能量。因此, 可以用键能来描述系统的能量变化。第 2 个假设中, 具有相似谐振状态的离子组合形成团簇, 且团簇结构因化学键软化而动态变化。不同的化学键是区分系统状态的关键。通过软化学键形成的团簇属于无定形的状态。当尺寸足够大时, 软键转化为硬键, 导致体系能量锐减, 最后形成具有晶体结构的晶核。

在宏观尺度, 界面熔体性质的探测是调控晶体生长的基础^[29-31]。如图 4 所示, 基于界面相本征电动势原位探测晶体生长界面复杂波动。基于界面相本征电动势的原位探测方法, 揭示了其多种电动势构成和定量关系。原位探测由加热功率、熔体受迫-自然耦合对流、晶体旋转等引发的界面波动轨

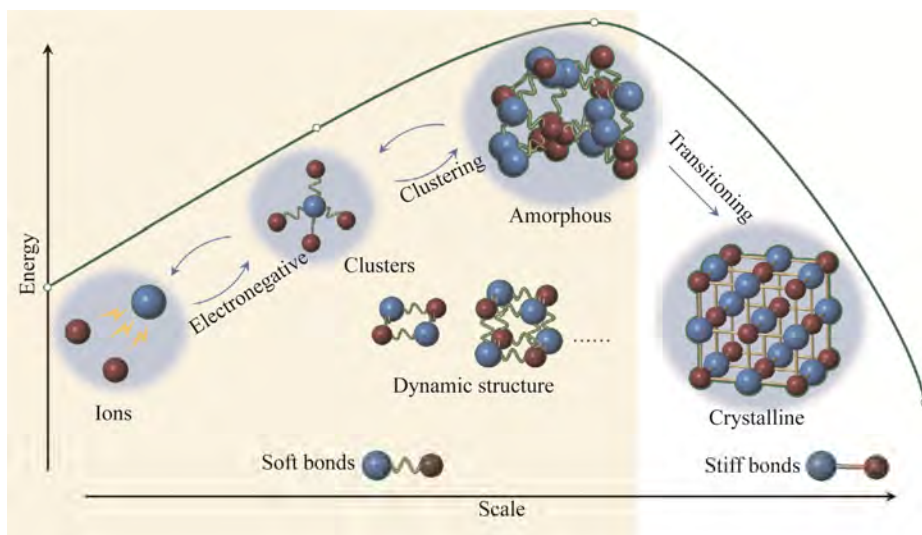
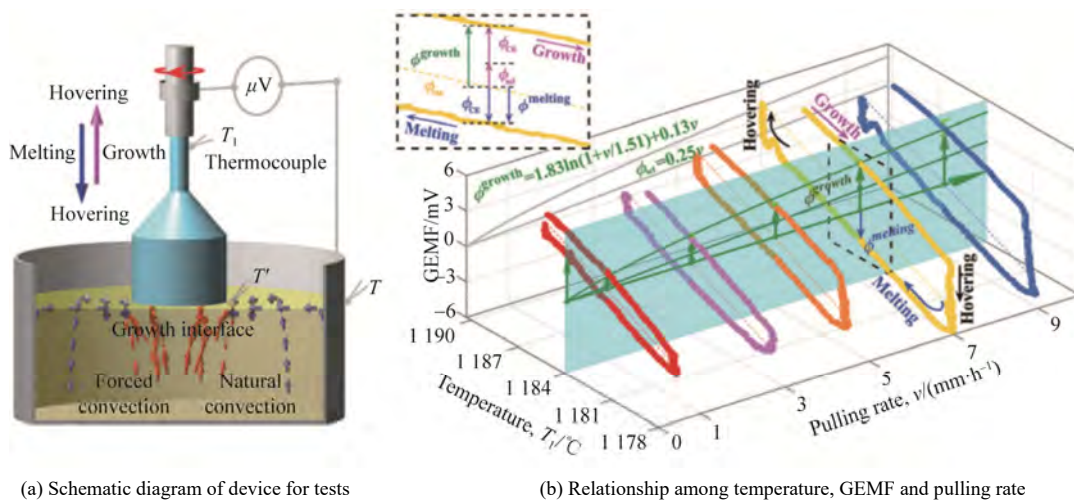


图 3 成核过程中的化学键变化: 软键到硬键转变^[28]

Fig. 3 Changes for chemical bond during the nucleation: a transition from soft bond to hard bond^[28]



(a) Schematic diagram of device for tests

(b) Relationship among temperature, GEMF and pulling rate

图 4 熔体-晶体界面相本征电动势原位探测^[29-31]

Fig. 4 *In-situ* detection of intrinsic electromotive potential in melt-crystal interface^[29-31]

迹, 揭示生长条纹和组分不均的形成过程, 并通过晶体表面形貌验证探测精度。探测的内容一般包括, 1) 通过原位探测晶体生长过程中边界层温度的时空轨迹; 2) 在边界层模型中揭示界面处相变的热力学过程; 3) 原位、定量描绘界面热流量与质量输运。

1.3 计算模拟方法

在计算模拟方面, 偏对关联函数 $g_{\alpha\beta}(r)$ 可以直接根据式(3)计算, 其中: N_α 和 N_β 代表元素 α 和 β 对应的原子数^[32]。基于配位数的计算, 不同类型的配位结构基元和网状结构可以计算和分析^[33–36]。通过对 $g_{\alpha\beta}(r)$ 进行 Fourier 逆变换可得到熔体结构因子, 可直接与实验观测结果进行对比。这是检验原子力场准确性的常用结构参量之一。更进一步, 结构基元的具体结构特征可以根据式(4)计算氧离子–阳离子–氧离子之间角度 θ 的分布进行表征。式(4)中: N 为总的阳离子数; n 为第 j 个阳离子的近邻氧离子数; $n_\theta(\cos \theta)$ 表示第 j 个结构基元中夹角(氧离子–阳离子–氧离子)的余弦值等于 $\cos \theta$ 的氧离子数。

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \quad (3)$$

$$p(\cos \theta) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{n_\theta(\cos \theta)}{n} \quad (4)$$

在固液界面附近, 由于受到晶体场的影响, 从熔体到晶体, 熔体逐渐呈现出有序的状态。结构序参量可以表征这部分熔体有序度, 其计算方式可以分为 3 种。第 1 种是与理想晶格位置为参考进行计算, 如式(5)所示, 其中 r_{ij}^* 为理想晶格的外延位置。第 2 种是依赖于晶体具体结构的结构序参量计算^[37], 如式(6)所示, 其中波矢个数 N_q 的选择需满足 $\exp(iq \cdot r) = 1$, 在 FCC 晶体中 $N_q = 6$ 。第 3 类则能满足不同类型的晶格结构^[38], 如式(7)所示, 其中 A 为近邻原子间的 Voronoi 多边形的总面积, $A(f)$ 为 Thiessen 多边形中分割第 i 个原子与其近邻 j 原子所在面的面积。 Y_{lm} 为球谐函数, 其阶数的选取以能明显区分晶体和熔体为准。

$$\phi(i) = \frac{1}{N} \sum_j (r_{ij} - r_{ij}^*)^2 \quad (5)$$

$$\psi(i) = \left| \frac{1}{N_q} \frac{1}{Z} \sum_r \sum_q \exp(iq \cdot r) \right|^2 \quad (6)$$

$$q_{lm}(i) = \sum_{f \in F(i)} \frac{A(f)}{A} Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) \quad (7)$$

2 代表性氧化物晶体的熔体结构性质

2.1 氧化铝(Al_2O_3)晶体

提拉法生长的大尺寸氧化铝晶体如图 5a 所示, 在生长过程中, 熔体在宏观上呈现出了明显的液流线(图 5b), 而微观上熔体中包含多种结构基元。实验^[39–40]测得铝–氧键长约为 1.7 Å, 计算模拟的结果^[41]与实验结果一致。在微观上, 氧化铝熔体结构随温度变化不明显^[13, 42–43], 铝离子的配位数在 4.2~4.5 之间^[13, 39, 42, 44–45], 具体的结果与熔体密度以及温度有一定关系。实验和模拟统计的键长和配位数是多种 AlO_n 结构基元的平均结果(AlO_n 表示 1 个铝离子与 n 个氧离子配位形成的结构基元)。研究结果表明^[42], 如图 5c 所示, 熔体中存在 AlO_3 、 AlO_4 、 AlO_5 、 AlO_6 这几种结构基元, 其中 AlO_4 为四面体结构, AlO_6 为八面体结构, AlO_5 为五面体(其结构与存在 1 个氧空位的八面体相似)。在不同的 AlO_n 结构基元中, Al–O 键长不尽相同^[46]。偏对关联函数 $g_{\alpha\beta}(r)$ 的第 1 个峰对应的位置是键长, 在 AlO_4 、

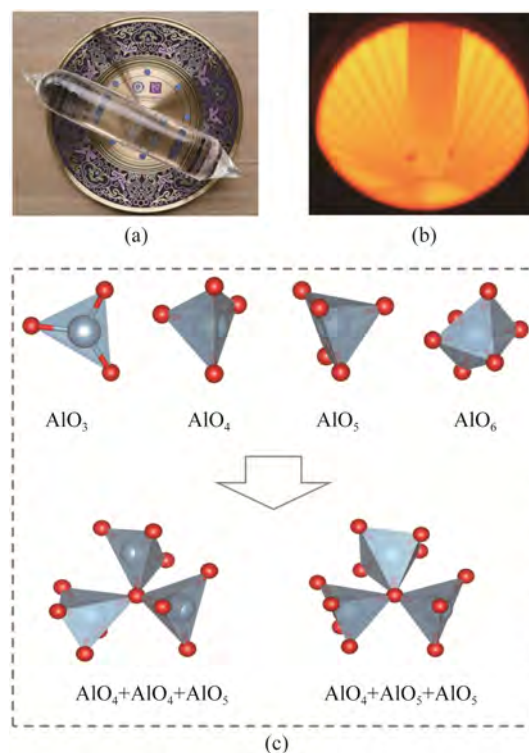


图 5 (a) 提拉法生长的氧化铝晶体, (b) 提拉法中熔体液流线, (c) 熔体中 AlO_3 、 AlO_4 、 AlO_5 、 AlO_6 配位结构示意图及 AlO_4 和 AlO_5 之间的连接方式

Fig. 5 (a) Alumina crystal grown by Czochralski method. (b) Line of melt flow. (c) Diagram of structure units, such as AlO_3 , AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 , in the melt and the connected ways between the structure unit AlO_4 and AlO_5

AlO_5 和 AlO_6 3 种结构基元中 Al—O 键长分别为 1.76、1.80、1.86 Å, 这反映出随着配位数的增加, Al—O 键长变长。这些结果与 NMR 检测的结果相同^[44, 47]。从 AlO_4 到 AlO_6 , Al—O 键长伸长了 5.7%。在碱金属元素氧化物^[48]和二氧化硅^[49]中也有键长随配位数变化的特征。

在熔体中, 如图 6 所示, AlO_4 和 AlO_5 结构基元占主导, 总和超过 80%, 其中 AlO_4 和 AlO_5 在数量上的比例为 2:1^[14, 42-43], 这反映出从熔体结晶生长成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体时, 铝离子的配位结构从四面体转变为八面体结构^[50], 除此以外熔体中还存在少量的 AlO_3 和 AlO_6 配位结构^[14]。氧化铝的无定形结构与熔体相似, 其中 AlO_4 和 AlO_5 也占主导, 二者共占比 95%以上, 剩余部分是 AlO_6 配位结构^[51]。不同之处在于无定形氧化铝中不存在 AlO_3 配位结构^[51]。研究表明, 如图 6 所示, 这些结构基元在熔体中的占比与温度有关。随温度的升高, 低配位结构基元 ($n \leq 4$) 比例增大, 高配位结构基元比例减少, 整体的增减比例在 10% 以内^[42]。

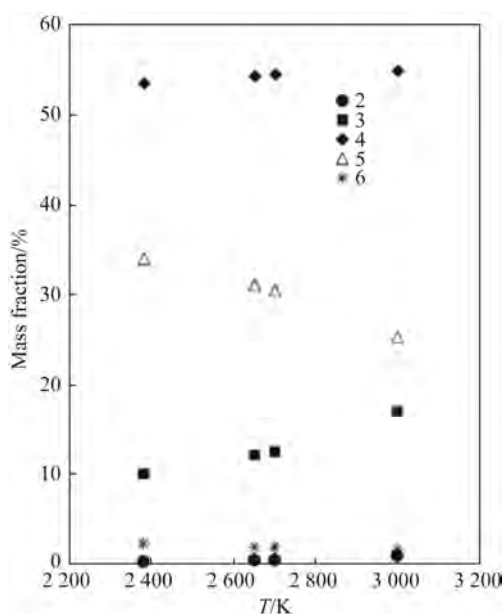


图 6 氧化铝熔体中, 不同 AlO_n ($n=2, 3, 4, 5, 6$) 配位结构所占比例随温度的变化趋势^[42], 该图是分子动力学模拟的结果

Fig. 6 Percentage of various AlO_n ($n=2, 3, 4, 5, 6$) in the melted Al_2O_3 at four different temperatures^[42], which is a results of molecular dynamic simulations

在氧化铝的熔体中, AlO_4 结构基元是最稳定的, 这一点可以从 AlO_4 的占比看出。结构上的研究表征发现, 在 Al—O 的对关联函数中, 第 1 个极小值接近于零, 这说明 AlO_4 结构基元中铝氧键长热涨

落范围很小, 即 AlO_4 结构基元中 Al—O 键在热力学上对应的势能面非常陡峭。然而, 对于 AlO_5 和 AlO_6 结构基元而言, 在对关联函数中第 1 极小值远比 AlO_4 中的大。这说明 AlO_4 结构基元中 Al—O 键最为坚硬^[46], 这是 AlO_4 结构稳定的一种表现。通过对铝离子配位数随时间变化的统计, 在动力学上对 AlO_n 结构基元的研究表明, 熔体中存在 2 种铝离子。第 1 种铝离子与周边环境交换氧原子的频率较高, 例如, AlO_5 和 AlO_6 两种结构基元。另外一种则频率较低, 例如 AlO_4 结构基元。相对而言, 在动力学上 AlO_4 也比其他结构基元稳定。在结构和动力学两方面, AlO_4 结构基元相对于其他结构基元更稳定。

在熔体中这些结构基元单体是相互连接的, 且熔体的结构与熔体结晶路径的选择有关。在氧化铝熔体中, 超过 80% 的 AlO_n 多面体是通过共用顶角氧原子连接在一起, 其他的主要以共边的方式连接^[14]。平均每个氧离子连接 3 个或 3 个以上的多面体^[14, 39]。如图 5c 所示, 其中大部分氧离子是以连接 2 个 AlO_4 和 1 个 AlO_5 结构基元或 1 个 AlO_4 和 2 个 AlO_5 结构基元的方式连接 3 个多面体^[14]。在晶体生长实验中, 根据冷却速率, 氧化铝熔体存在 3 种可能的相变方向^[13, 52-53]: 1) 冷却速率为 1~100 K/s, 只有 α 相的氧化铝形成; 2) 冷却速率为 100~10⁵ K/s, 形成 γ 相氧化铝; 3) 冷却速率大于 10⁵ K/s 时, 形成无定形结构。研究表明, 在结构上, 氧化铝熔体结构与 γ 相氧化铝晶体结构相似, 这是氧化铝熔体在固化过程中出现相选择的原因。由此可见, 熔体结构与晶体结构的相似性对于熔体固化过程中新相的形成意义重大。选择合适降温速率, 调控熔体结构, 使其更有利于晶体生长, 这将有可能提高晶体生长速度和质量。

最近的研究表明, 氧化铝的熔体是不均匀的^[35, 46], 在结构和动力学上都有体现。这些 AlO_n 结构基元以一种特殊的网络结构连接在一起, 在熔体中以 AlO_n 结构基元为单元在不同区域形成团簇, 其中以 AlO_4 结构基元为单元形成的团簇最大, 其次是以 AlO_5 结构基元为单元形成的团簇最小。这些团簇在熔体中占据各自的空间位置, 因此, 熔体在结构上呈现出不均匀性。熔体在动力学上的不均匀性可以基于离子扩散来理解。在动力学上, 熔体中原子的扩散可以分为 3 个阶段^[35, 54-56]。如图 7 所示, 第 1 阶段称为“弹道”阶段, 该阶段是惯性驱使原子进行短距离扩散。第 2 个

阶段是亚扩散阶段,这是由于中心原子被周围原子包裹,形成笼子效应,该阶段原子的扩散能力有限。第3个阶段是原子实际的扩散,该阶段是笼子中心的原子通过周围原子的协作运动被释放而形成的扩散,可用 Arrhenius 关系描述该激活过程。Mahin Hemmati 等^[46]的研究工作表明, AlO_4 结构基元与周围环境交换氧原子的频率比 AlO_5 和 AlO_6 结构基元的低, AlO_4 结构基元中铝离子突破笼子的几率相对较小。因此,在动力学上 AlO_4 的扩散较慢。由于熔体结构上具有非均匀性,由不同结构基元组成的团簇具有不同的扩散能力,因此,在动力学上熔体也具有非均匀性^[46]。从根本原因来看,动力学上的非均匀性起源于结构上的非均匀性。

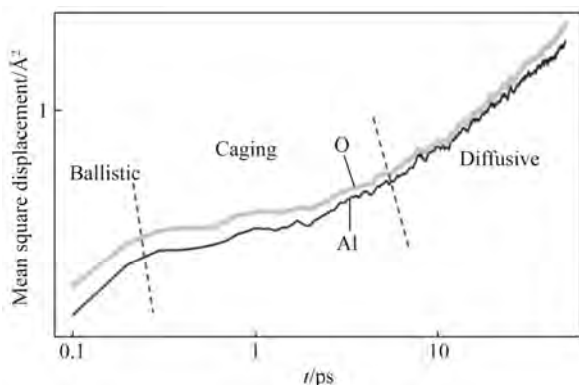
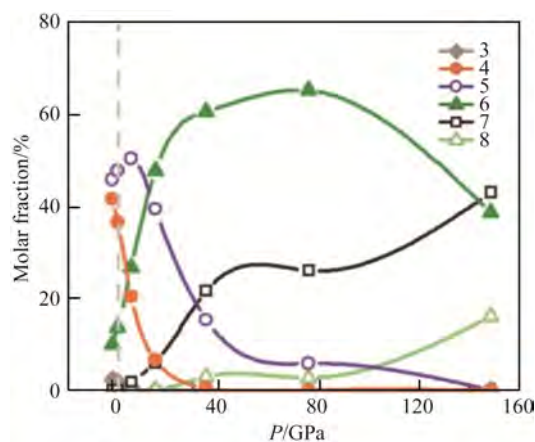


图7 氧化铝熔体中,铝离子和氧原子的均方位移随时间的变化关系^[35]

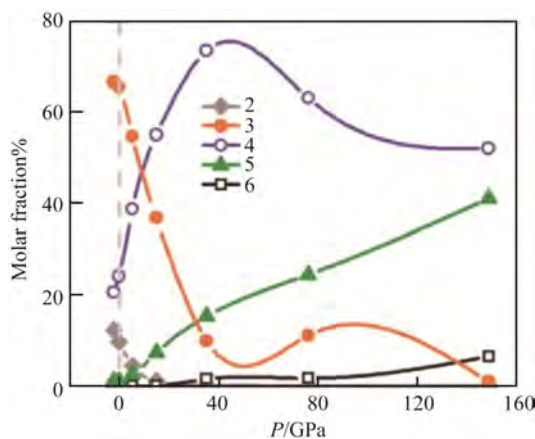
Fig. 7 Function of mean square displacement as time for the aluminum and oxygen ions in the melt of Al_2O_3 at the 2 500 K^[35]

除了温度以外,压强是改变物质结构的另一重要因素。目前,已有理论模拟对高压下的氧化铝熔体结构开展了研究^[34, 57–60]。高压下的结构相对于常压下的来说十分不同,最主要的特征是体现在 Al 的 O 配位数方面,在常压下以 AlO_n ($n < 5$) 的结构基元为主,在高压下则以 AlO_n ($n > 5$) 的结构基元为主^[57]。如图 8a 所示,随着压强的增加, AlO_4 结构基元的占比快速下降。在 10 GPa 左右 AlO_5 结构基元的占比达到最大值,再增加压强 AlO_5 结构基元占比减少, AlO_6 结构基元占比增加。在高压下, AlO_7 和 AlO_8 结构基元也随之产生,并且随着压强的增加其占比逐渐增加。在熔体中氧离子连接各个结构基元, OAl_n 的改变反映的是网状结构中连接方式的转变。如图 8b 所示,在常压下以 OAl_3 和 OAl_4 结构基元为主导,但在高压下变为以 OAl_4 和 OAl_5 结构基元为主导。另外,在这个转变过程中,Al 的 O、O 的

Al 以及 Al 的 Al 配位数随着压强的增加而增加。然而 O 的 O 配位数随着压强的增加而减少。Al—O、Al—Al、O—O 3 种原子对之间的距离在高压下减少。



(a) Al—O



(b) O—Al

图8 温度为 3 000 K, 不同配位结构 AlO_n ($n=3, 4, 5, 6, 7, 8$) 和 OAl_n ($n=2, 3, 4, 5, 6$) 所占摩尔分数随压强的变化^[57]

Fig. 8 Molar fraction of different coordination species AlO_n ($n=3, 4, 5, 6, 7, 8$) and OAl_n ($n=2, 3, 4, 5, 6$) in liquid Al_2O_3 as a function of pressure at 3 000 K^[57]

2.2 钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)晶体

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 是一种人工晶体, 是固体激光和辐射探测领域的关键材料。提拉法是生长大尺寸 YAG 单晶的主要方法^[61–62]。在生长过程中需要精确调控熔体结构, 因此 YAG 熔体结构成为了关键研究对象。

首先就结晶过程而言, 将结晶热力学和结晶动力学考虑在同一尺度区间时, 导致多个晶面的暴露。以 YAG 晶体为例, 首先利用结晶生长的化学键合理理论计算 YAG 晶体的热力学形态。YAG 属于立方晶系, 石榴石结构, Y^{3+} 处于由 O^{2-} 组成的畸变正方体

的中心, 配位数为 8, Al^{3+} 占据 2 种格位。一种是与 6 个 O^{2-} 构成正八面体中心(16a 格位); 另一种是与 4 个 O^{2-} 构成正四面体中心(24d 格位)。其中, 16a 格位占比 40%, 24d 格位占比 60%, AlO_4 和 AlO_6 相互连结构成石榴石结构骨架。如图 9a 所示, YAG 晶体在热力学上倾向于暴露(110)、(111)、(100)表面, 呈现截顶 12 面体几何外形。当晶体沿[111]方向提拉生长时, 晶体沿径向的生长界面由 6 个等效的(0 $\bar{1}\bar{1}$)面

围成。动力学上, 为了降低两相邻表面交界处的能量, 垂直于[$\bar{1}\bar{1}2$]方向的表面暴露。动力学计算结果表明, 当晶体沿[111]方向提拉生长时, 晶体沿径向的生长界面倾向于呈现截顶六边形。晶体的实际生长环境以及 YAG 晶体如图 9b 所示。在微观尺度, 如图 9c 所示, 晶体生长过程实际就是熔体的结构向晶体结构转变的过程。然而, 明确这些微观结构, 需要在原子分子尺度进行实验表征和计算模拟研究。

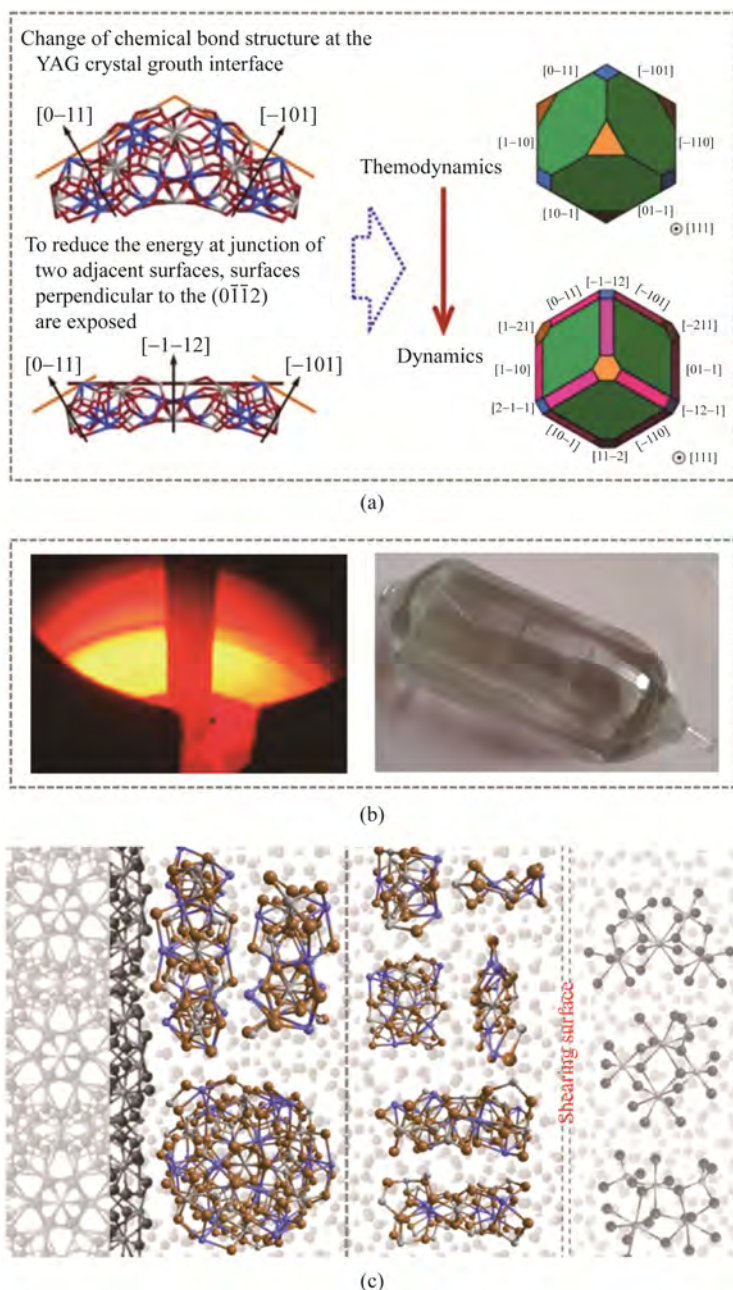


图 9 (a) 径向生长方向上高指数晶面的暴露情况, (b) 熔体-晶体共存, Yb:YAG 晶体 $\phi 3''$ Yb:YAG 晶体(等径长度 120 mm, 全长 220 mm), (c) YAG 熔体-晶体界面中熔体的相转变示意图^[63]

Fig. 9 (a) High index crystal plane exposed in radial growth direction. (b) Coexistence system for melt-crystal and the photograph of $\phi 3''$ YAG single crystal via Cz method, total length of $\phi 3''$ YAG achieves 220 mm, and diameter of equivalent-diameter section is 120 mm. (c) Schematic diagram of phase transition of melt in YAG melt-crystal interface^[63]

YAG 晶体的熔点为 2 240 K, 在熔点附近, 温度对熔体中键长的影响较小。Richard Weber 等^[64]对温度在 1 768 到 2 227 K 范围内的过冷 YAG 熔体结构进行了研究。Al—O 和 Y—O 键长分别约为 1.75~1.80 Å 和 2.24~2.28 Å, 这 2 个键长都比晶体中的长, 考虑误差的影响, 不同温度下的键长相等。Hennet 等研究了温度为 2 373 K 的熔体^[65], X 射线和中子衍射测得的总结构因子 $S(Q)$ 如图 10a 所示。在 X 射线散射结果中, 第 1 个峰的位置在 2.13 Å^{-1} 的位置, 中子散射研究表明, 第 1 个峰的位置在 2.1 Å^{-1} 的位置。这第 1 个峰是由 Al—Al、Al—Y、和 Y—Y 3 种离子对贡献的。第 2 个峰是 O—O 离子对贡献的。在图 10b 中, 第 1 个峰和第 2 个峰的位置分别在 1.76 和 2.22 Å 的位置, 对应于 Al—O 和 Y—O 键的键长, 这与 Cristiglio 等^[66]的结果是相同的。综合以上实验, 表明在不同温度测得的键长

基本相同, 即温度对键长的影响较小。

配位数是反映熔体中离子近邻化学环境的基本参数, 从实验和模拟 2 个方面获得的 YAG 熔体中配位数基本一致。Richard Weber 等^[64]的研究结果表明在 YAG 熔体中铝离子和钇离子的配位数分别为 4 和 6, 这意味着熔体中主要存在 2 种多面体, 即 AlO_4 和 YO_6 。根据化学计量比, 平均 1 个氧离子至少连接 3 个多面体。Hennet 等^[65]从中子散射获得的 Al 的 O 配位数为 4.1 ± 0.5 , 从 X 射线获得的 Al 的 O 配位数为 4.2 ± 0.5 。Cristiglio 等^[66–67]结合实验和计算模拟对 2 220 K 下的 YAG 熔体进行了研究。在实验上测得 Al 的 O 配位数为 4.1 ± 0.5 , 通过计算模拟获得的 Al 的 O 配位数为 4.3 ± 0.5 。在实验上测得 Y 的 O 配位数为 5.47 ± 0.5 , 通过计算模拟获得的 Y 的 O 配位数为 6.5 ± 1 。在配位数方面, 实验和模拟的结果基本一致, 这说明当前势模型对 YAG 熔体有较准确的描述。

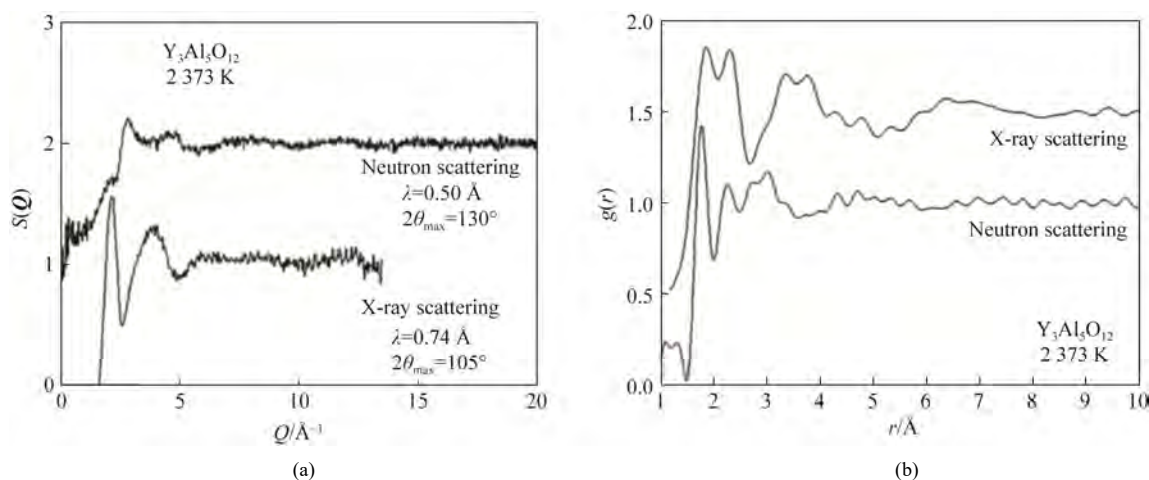


图 10 (a) 通过 X 射线和中子散射测得温度为 2 373 K 下的 YAG 熔体中的总散射结构因子 $S(Q)$, (b) 与 X 射线和中子散射相对应的对关联函数 $g(r)$ ^[65]

Fig. 10 (a) Total structure factor $S(Q)$ for liquid YAG at 2 373 K obtained by X-ray and neutron scattering. (b) Pair correlation functions $g(r)$ corresponding the X-ray and neutron scattering. In order to be clear, the line have been shifted up in (a) and (b)^[65]

与氧化铝熔体类似, YAG 熔体也是由大量结构基元多面体无序聚集而成, 聚集方式与熔体结构相变有关。就结构基元而言, 在熔融态的 YAG 中不仅只存在 AlO_4 , 还存在多种 Al—O 配位结构^[67], 例如 AlO_3 (占比 3.6%)、 AlO_4 (占比 65%) 和 AlO_5 (占比 28.2%)。Richard Weber^[64]的结果表明, 在 YAG 熔体中不仅只存在 YO_6 结构基元, 还存在其他的结构基元, 例如 YO_5 (占比 12.8%)、 YO_6 (占比 36.6%)、 YO_7 (占比 34.4%) 和 YO_8 (占比 13.7%)。这些结构基元之间通过以共角或共边的方式共享氧原子相互连接成网状结构, 这一点与氧化铝熔体中的结构特征相同。这些结构基元的连接方式能改变熔体自身物性。这

被认为是 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ 体系中^[68–69], 存在液液相变的根本原因, 其中一个为低密度相, 另一个为高密度相。简单的近邻结构不能区分这两相的差异, 这 2 个相中的 Al—O 键长是相同的, Y—O 键也是如此。这 2 个液相的不同之处在于第 2 近邻, 即 Al—Al、Al—Y 以及 Y—Y 之间的距离存在差异。研究表明, 在高密度熔体中, Y—O 多面体结构基元(YO_7 和 YO_8)偏向于形成不连续的网络, 其中 YO_8 与 AlO_4 共用顶点的氧原子。而 AlO_4 四面体偏向通过 Al—O 骨架聚集在一起。在低密度熔体中, Y—O 多面体结构基元相对高密度体系中的更孤立, 与 AlO_4 共边。 YO_8 主要以共角的方式与其他 Y—O 多

面体结构基元相联。

2.3 铌酸锂(LiNbO_3)晶体

LiNbO_3 晶体属于三方晶系, 顺电相和铁电相的空间群分别为 $R\bar{3}c$ 和 $R3c$ 。在晶体中氧八面体形成的空隙分别被 Li、Nb 和空位占据^[70-71]。结合理论计算和实验研究揭示了近化学计量比和同成分铌酸锂晶体的缺陷模型^[72]。在同成分铌酸锂中, $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ 缺陷最稳定, 与 V_{Li}^- 共存。高温 Raman 结果表明近化学计量比铌酸锂半峰宽增加幅度小于同成分铌酸锂, 因此近化学计量比铌酸锂中晶格缺陷较少。同成分铌酸锂中的局域结构(点缺陷、缺陷簇)更易受到高温影响, 容易造成器件的高温损伤。在高温条件下 LiNbO_3 晶体 Raman 结果显示 Nb—O 和 Li—O 键都被软化, 而同成分和近化学计量比 LiNbO_3 的 Nb—O 化学键随温度的变化不同^[72]。与之相反, 原位 Raman 研究证明结晶过程存在软化学键转化为硬化学键, 导致体系能量锐减, 最后形成具有晶体结构的低能量晶核^[28,73]。根据殷绍唐提出晶体生长边界层理论^[74], 如图 11 所示, 铌酸锂的结晶过程大致可以认为是 NbO_3 三角基元在边界层内通过共用 1 个氧原子聚合形成链状 NbO_4 基团, 该链状结构中的端基氧与锂离子键链形成铌酸锂晶体。

在微结构方面, 通过高温 X 射线和中子实验, Andonov^[18-19, 75]等研究了铌酸锂的熔体结构, 研究发现在 1 573 K 的条件下, O—O、Li—O、Nb—O 之间的距离分别为 2.88、2.16 Å 和 1.94 Å^[75], 其中铌氧之间的距离略小于顺电相中的距离(1.99 Å)^[76]。在 1 573 K 的温度下, 氧离子周围的氧离子配位数, 锂离子周围的氧离子配位数, 铌离子周围的氧离子配位数分别为 7.6、2.7、6.0。大部分锂离子形成 3 配位结构, 铌离子则形成六配位的八面体结构。对于理想铌酸锂晶体, 在[001]方向上, 锂离子和铌离子占据的配位环境都是氧离子形成的八面体结构^[77-79]。相对于铌酸锂晶体, 熔体中锂离子的配位环境发生巨大改变。在熔体中锂离子起到了连接铌氧八面体结构的作用, 而丧失了原有的八面体结构^[18-19]。在氧化铝和钽铝石榴石的熔体中, 连接各个多面体结构基元的是氧原子, 而在铌酸锂中锂离子是连接节点。这可能是因为铌离子比锂离子具有更高的价态, 铌氧之间的相互作用比锂氧之间的强, 氧更倾向与铌离子形成配位结构。

铌酸锂熔体结构在熔点附近变化较大, 其主要原因是结构基元聚合形成不同尺寸的团簇, 这种结

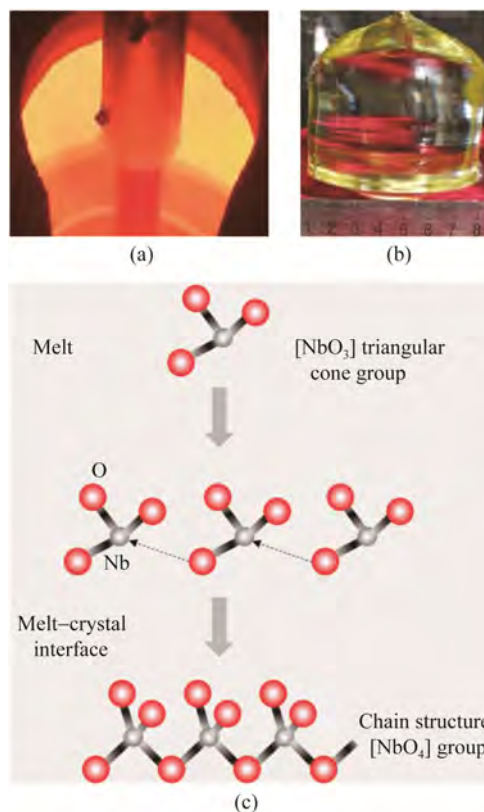
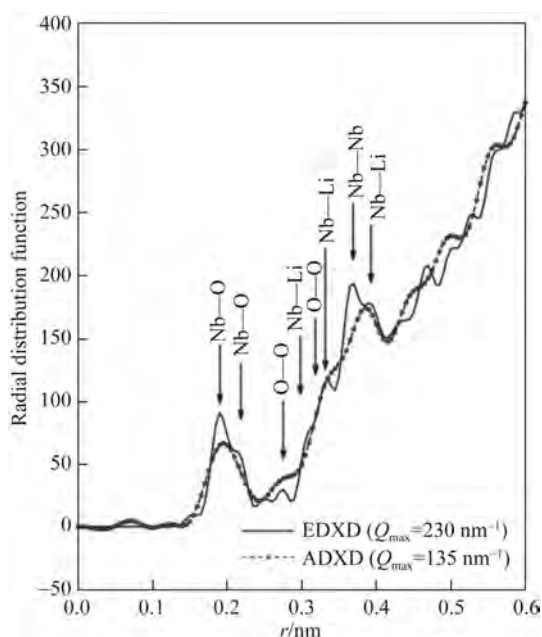


图 11 (a) 铌酸锂熔体、(b) 晶体及 (c) 铌酸锂的生长边界层模型
Fig. 11 Melt (a), crystal of lithium niobate (b) and the model of growth solid-liquid boundary layer for lithium niobate (c)

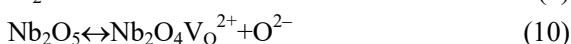
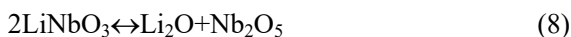
构的变化在熔体的黏度上有所体现。熔体中 Nb—O 结构基元的回转半径的大小不受温度影响, 而这些结构基元聚集形成的团簇的尺寸易受温度的影响^[19]。在高温区, 熔体中仅存在铌氧八面体结构基元的单体结构基元, 而在 1 700 K, 熔体中出现铌氧结构基元的二聚体团簇。当温度低于 1 670 K 时, 熔体中出现以 3 或 4 个结构基元形成的链状团簇, 以及由更多结构基元形成的块状团簇。研究表明, 在熔点 1 526 K 附近铌酸锂的黏度很高, 但在温度高于 1 553 K 时, 熔体的黏度急剧下降^[80]。在降温过程中, 随着温度低于 1 550 K 时, 熔体的黏度急剧增加。研究学者们认为, 在熔点附近, 铌酸锂熔体黏度随温度的快速变化是熔体内部微观团簇和宏观团簇的形成所导致^[19, 81-82]。图 12 中展示了在熔点附近的铌酸锂熔体中, 扭曲的 NbO_6 结构基元中第 1 近邻范围内不同铌氧键^[83]。这些结构来源于有着强烈排斥的阳离子八面体结构基元组成的团簇。Reverse Monte Carlo (RMC) 模拟结果也表明在熔点附近铌与铌之间空间结构关系发生了变化, 这是在熔点附近铌酸锂熔体的黏度出现反常行为的原因。



Note: EDXD is energy discrete X-ray diffraction; ADXD is angular discrete X-ray diffraction.

图 12 温度为 1 550 K 时, 铌酸锂中的径向分布函数^[83]
Fig. 12 Radial distribution function in lithium niobate at 1 550 K^[83]

目前, 由于铌酸锂熔体本身的复杂性, 其结构仍然有待研究。Uda 等^[84–85]研究发现铌酸锂熔体中存在解离和离子反应:



在熔体中存在 Li^+ 、 LiO^- 、 $\text{Nb}_2\text{O}_4^{2+}$ 和 O^{2-} 等离子, 使得熔体具有导电性, 固-液界面电场也将影响生长界面处基团结构动态变化。根据高温 Raman 实验, Voron'ko 等^[86]发现, 铌酸锂从晶体变为熔体, 铌配位的氧原子数从 6 变为 4。

3 结论与展望

伴随实验技术和理论计算模拟能力的快速提升, 熔体结构性质研究已经取得了较快进展。在本文综述的氧化铝、钇铝石榴石、铌酸锂晶体的 3 种熔体中都存在几种金属离子与氧离子形成的多面体状结构基元。这些结构基元相互连接形成网络, 其中阳离子和阴离子都可以作为连接多面体的节点。连接在一起的结构基元部分形成了团簇, 这可能是熔体黏度随温度降低而增加的根本原因。不同的连接方式将形成不同的熔体结构, 从而影响熔体固化过程中相变路径的选择。

由于现有实验条件和原子相互作用模型的限制, 对熔体结构的研究仍有以下不足:

1) 目前 YAG 和铌酸锂熔体中的结构基元种类仍有待确定, 这些结构基元的连接方式有何特征, 以及不同温度下熔体结构特征如何演变仍不清晰。

2) 能精确描述熔体结构的原子间相互作用模型较少。结合机器学习方法, 基于数据训练, 构建精准力场是准确描述晶体生长的有力方法之一。

3) 原子分子尺度下的界面结构模型仍有待研究。生长边界层模型已经描绘了结构基元在生长边界层内从熔体演化成晶体的物理图像。该过程中的核心是熔体结构基元重排。由于在熔体中这些结构基元相互关联, 如果其中单个结构基元发生转变, 那么其近邻结构基元也会做相应的调整。这调整的动力学过程直接影响了结构基元取向调整的速率。因此, 在动力学上建立熔体结构演化模型将是必要的。

参考文献:

- [1] SUN C, XUE D. Crystal growth and design of sapphire: Experimental and calculation studies of anisotropic crystal growth upon pulling directions[J]. Cryst Growth Des, 2014, 14(5): 2282–2287.
- [2] ALOMBERT-GOGET G, TRICHARD F, LI H, et al. Titanium distribution profiles obtained by luminescence and LiBS measurements on Ti: Al_2O_3 grown by Czochralski and Kyropoulos techniques[J]. Opt Mater, 2017, 65: 28–32.
- [3] LI H, GHEZAL E A, ALOMBERT-GOGET G, et al. Qualitative and quantitative bubbles defects analysis in undoped and Ti-doped sapphire crystals grown by Czochralski technique[J]. Opt Mater, 2014, 37: 132–138.
- [4] LIANG X N, XU X W, CHONG T C, et al. Single domain structure and two-color holographic recording in $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Ce}$ Crystals grown by the vertical Bridgman method[J]. J Cryst Growth, 2006, 287(2): 463–467.
- [5] SAMANTA G, YECKEL A, DAGGOLU P, et al. Analysis of limits for sapphire growth in a micro-pulling-down system[J]. J Cryst Growth, 2011, 335(1): 148–159.
- [6] CONGTING S, DONGFENG X. Chemical bonding in micro-pulling down process: High throughput single crystal growth[J]. Sci China: Technol Sci, 2018, 61(11): 1776–1778.
- [7] XIA Z, SHAO-TANG Y, SONG-MING W, et al. Raman spectrum analysis on the solid-liquid boundary layer of BGO crystal growth[J]. Chin Phys Lett, 2007, 24(7): 1898–1900.
- [8] WAN S, ZHANG X, ZHAO S, et al. Raman spectroscopy study on CsB_3O_5 crystal-melt boundary layer structure[J]. Cryst Growth Des, 2008, 8(2): 412–414.
- [9] ZHOU Wenping, WAN Songming, ZHANG Qingli, et al. Micro-structure of growth solid-liquid boundary layer of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal[J]. Acta Phys Sin-Ch Ed, 2010, 59(7): 5085–5090.
- [10] WANG D, WAN S, YIN S, et al. High temperature Raman spectroscopy study on the microstructure of the boundary layer around a growing LiB_3O_5 crystal[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(16): 5239–5242.

- [11] ZHANG D, WANG D, ZHANG J, et al. *In situ* investigation of the microstructure of $\text{K}_2\text{Gd}(\text{WO}_4)_2$ crystal growth boundary layer by confocal laser Raman microscopy[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(24): 8722–8726.
- [12] WEBER J, NORDINE P. Containerless liquid-phase processing at high temperatures[J]. *Microgravity Sci Technol*, 1995, 7: 279–282.
- [13] KRISHNAN S, WEBER J K R, FELTEN J J, et al. Structure of liquid aluminum oxide[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(3): 464–466.
- [14] SKINNER L B, BARNES A C, SALMON P S, et al. Joint diffraction and modeling approach to the structure of liquid alumina[J]. *Phys Rev B*, 2013, 87(2): 024201.
- [15] NORDINE P C, WEBER J K R, ABADIE J G. Properties of high-temperature melts using levitation[J]. *Pure Appl Chem*, 2000, 72(11): 2127–2136.
- [16] XUE D, CHEN K. Rapid growth theory and technology of large-size rare earth crystals[C]//2021 academic annual meeting of China Rare Earth Society (in Chinese), Chengdu, Sichuan, China, 2021: 257.
- [17] FISCHER H E, BARNES A C, SALMON P S. Neutron and X-ray diffraction studies of liquids and glasses[J]. *Rep Prog Phys*, 2005, 69(1): 233–299.
- [18] ANDONOV P, CHIEUX P, KIMURA S, et al. Local order refinement in liquid lithium niobate using a two radiation method (X-rays and neutrons)[J]. *Z Naturforsch A*, 1993, 48(10): 955–964.
- [19] ANDONOV P, KIMURA S, SAWADA T. Clustering in the LiNbO_3 melt[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1993(156–158): 783–786.
- [20] SKINNER L B, BENMORE C J, WEBER J K R, et al. Low cation coordination in oxide melts[J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 112(15): 157801.
- [21] SUN C, CHEN X, XUE D. Hydrogen bonding dependent mesoscale framework in crystalline $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ [J]. *Cryst Growth Des*, 2017, 17(5): 2631–2638.
- [22] BANTZ K C, MEYER A F, WITTENBERG N J, et al. Recent progress in SERS biosensing[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(24): 11551–11567.
- [23] JONES R R, HOOPER D C, ZHANG L, et al. Raman techniques: Fundamentals and frontiers[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2019, 14(1): 231.
- [24] KAWATA S, ICHIMURA T, TAGUCHI A, et al. Nano-Raman scattering microscopy: resolution and enhancement[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(7): 4983–5001.
- [25] ZHANG S, WAN S, ZENG Y, et al. *In situ* Raman spectroscopy and DFT studies of the Li_2GeO_3 melt structure[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(8): 5025–5030.
- [26] ZHOU F, YOU J, WANG Y, et al. High temperature Raman spectroscopic for the structure of crystal and its melt of PbWO_4 [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2010, 30(6): 1507–1510.
- [27] ZHANG X, WAN S, ZHANG Q, et al. High temperature Raman spectroscopic for the structure of crystal and its melt of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [J] (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2007(2): 1152–1155.
- [28] XUE D, WANG H. *In-situ* micro-spectroscopy technique for chemical bonding during nucleation: A transition from soft bond to stiff bond[J]. *Sci China: Technol Sci*, 2020(9): 1868–1870.
- [29] ZHU Y, LIN S, LIU Z, et al. *In situ* visualization of the quasi-periodic crystal growth interface fluctuation by growth interface electromotive force spectrum in a Czochralski system[J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(7): 1107–1113.
- [30] ZHU Y, TANG F, YANG X, et al. *In-situ* detection of convection and rotation striations by growth interface electromotive force spectrum[J]. *J Cryst Growth*, 2018, 487: 120–125.
- [31] ZHU Y, MA D, LONG S, et al. *In-situ* detection of growth striations by crystallization electromotive force measurement during Czochralski crystal growth[J]. *J Cryst Growth*, 2017, 475: 70–76.
- [32] ALLEN M P, TILDESLEY D J. *Computer Simulation of Liquids*[M]. Great Clarendon Street, Oxford, OX2 6DP, United Kingdom, Oxford University Press: 2017.
- [33] HONG N V, HUY N V, HUNG P K. The correlation between coordination and bond angle distribution in network-forming liquids[J]. *Mater Sci-Pol*, 2012, 30(2): 121–130.
- [34] HONG N V, HUY N V, HUNG P K. The structure and dynamic in network forming liquids: molecular dynamic simulation[J]. *Int J Comput Mater Sci Surf Eng*, 2012, 5(1): 55–67.
- [35] HA N T T, HONG N V, HUNG P K. Network structure and dynamics heterogeneities in Al_2O_3 system: Insight from visualization and analysis of molecular dynamics data[J]. *Indian J Phys*, 2019, 93(8): 971–978.
- [36] KIEN P H, AN P M, TRANG G T T, et al. The structural transition under compression and correlation between structural and dynamical heterogeneity for liquid Al_2O_3 [J]. *Int J Mod Phys B*, 2019, 33(31): 1950380.
- [37] MORRIS J R. Complete mapping of the anisotropic free energy of the crystal-melt interface in Al[J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(14): 144104.
- [38] GAO Q, AI J D, TANG S X, et al. Fast crystal growth at ultra-low temperatures[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(10): 1431–1439.
- [39] LANDRON C, HENNET L, JENKINS T E, et al. Liquid alumina: Detailed atomic coordination determined from neutron diffraction data using empirical potential structure refinement[J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(21): 4839–4842.
- [40] LANDRON C, SOPER A K, JENKINS T E, et al. Measuring neutron scattering structure factor for liquid alumina and analysing the radial distribution function by empirical potential structural refinement[J]. *J. Non-Cryst Solids*, 2001, 293–295: 453–457.
- [41] HUNG P K, NHAN N T, VINH L T. Molecular dynamic simulation of liquid Al_2O_3 under densification[J]. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 2009, 17(2): 025003.
- [42] SAN MIGUEL M A, FERNÁNDEZ SANZ J, ÁLVAREZ L J, et al. Molecular-dynamics simulations of liquid aluminum oxide[J]. *Phys Rev B*, 1998, 58(5): 2369–2371.
- [43] GUTIÉRREZ G, BELONOSHKO A B, AHUJA R, et al. Structural properties of liquid Al_2O_3 a molecular dynamics study[J]. *Phys Rev E*, 2000, 61(3): 2723–2729.
- [44] POE B T, MCMILLAN P F, COTE B, et al. Silica-alumina liquids: *In-situ* study by high-temperature aluminum-27 NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(21): 8220–8224.
- [45] FLORIAN P, MASSIOT D, POE B, et al. A time resolved ^{27}Al NMR study of the cooling process of liquid alumina from 2 450 °C to crystallisation[J]. *Solid State Nucl Magn Reson*, 1995, 5(3): 233–238.
- [46] HEMMATI M, WILSON M, MADDEN P A. Structure of liquid Al_2O_3 from a computer simulation model[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(20): 4023–4028.
- [47] SATO R, MCMILLAN P, DENNISON P, et al. High-resolution aluminum-27 and silicon-29 MAS NMR investigation of silica-alumina glasses[J]. *J Phys Chem*, 1991, 95(11): 4483–4489.
- [48] WILSON M, MADDEN P A. A Generic ionic potential for the alkaline-earth oxides and the anomalous crystal structure of ZnO [J]. *Mol Phys*, 1997, 90(1): 75–84.

- [49] MEADE C, HEMLEY R J, MAO H. High-pressure X-ray diffraction of SiO_2 glass[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(9): 1387.
- [50] AHUJA R, BELONOSHKO A B, JOHANSSON B. Melting and liquid structure of aluminum oxide using a molecular-dynamics simulation[J]. *Phys Rev E*, 1998, 57(2): 1673–1676.
- [51] LEE S K, LEE S B, PARK S Y, et al. Structure of amorphous aluminum oxide[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 103(9): 095501.
- [52] LEVI C G, JAYARAM V, VALENCIA J J, et al. Phase selection in electrohydrodynamic atomization of alumina[J]. *J Mater Res*, 1988, 3(5): 969–983.
- [53] WEBER J K R, ANDERSON C D, MERKLEY D R, et al. Solidification behavior of undercooled liquid aluminum oxide[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(3): 577–582.
- [54] KOB W, ANDERSEN H C. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary lennard-jones mixture I: The Van hove correlation function[J]. *Phys Rev E*, 1995, 51(5): 4626–4641.
- [55] VOLLMAYR-LEE K. Single particle jumps in a binary lennard-jones system below the glass transition[J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(10): 4781–4794.
- [56] ROYALL C P, WILLIAMS S R. The role of local structure in dynamical arrest[J]. *Phys Rep*, 2015, 560: 1–75.
- [57] VERMA A K, MODAK P, KARKI B B. First-principles simulations of thermodynamical and structural properties of liquid Al_2O_3 under pressure[J]. *Phys Rev B*, 2011, 84(17): 174116.
- [58] HOANG V V, OH S K. Simulation of pressure-induced phase transition in liquid and amorphous Al_2O_3 [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(5): 054209.
- [59] WANG Z, MAO H, SAXENA S K. The melting of corundum (Al_2O_3) under high pressure conditions[J]. *J Alloys Compd*, 2000, 299(1): 287–291.
- [60] HUNG P K, VINH L T, NHAN N T, et al. Local structure of liquids Al_2O_3 and GeO_2 under densification[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354(26): 3093–3097.
- [61] SUN C, XUE D. Crystal growth: An anisotropic mass transfer process at the interface[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(19): 12407–12413.
- [62] SUN C, XUE D. Chemical bonding theory of single crystal growth and its application to ϕ 3" YAG bulk crystal[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(11): 2129–2135.
- [63] SUN C, XUE D. Chemical bonding theory of single crystal growth and its application to fast single crystal growth of rare earth inorganic materials[J]. *Sci Sin Chim*, 2018, 48(8): 804–814.
- [64] WEBER J K R, KRISHNAN S, ANSELL S, et al. Structure of liquid $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(16): 3622–3625.
- [65] HENNET L, KRISHNAN S, POZDNYAKOVA I, et al. Structure and dynamics of levitated liquid materials[J]. *Pure Appl Chem*, 2007, 79(10): 1643–1652.
- [66] CRISTIGLIO V, HENNET L, CUELLO G J, et al. Structure of molten yttrium aluminates: A neutron diffraction study[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2007, 19(41): 415105.
- [67] CRISTIGLIO V, HENNET L, CUELLO G J, et al. Ab-initio molecular dynamics simulations of the structure of liquid aluminates[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2007, 353(18–21): 1789–1792.
- [68] WILDING M C, WILSON M, MCMILLAN P F. X-ray and neutron diffraction studies and MD simulation of atomic configurations in polyamorphic $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ systems[J]. *Philos Trans R Soc, London*, 2005, 363(1827): 589–607.
- [69] MCMILLAN P F, WILSON M, WILDING M C, et al. Polyamorphism and liquid–liquid phase transitions: Challenges for experiment and theory[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2007, 19(41): 415101.
- [70] CHEN K, ZHU Y, LIU Z, et al. State of the art in crystallization of LiNbO_3 and their applications[J]. *Molecules*, 2021, 26(22): 7044.
- [71] LI K, KANG C, XUE D. Effect of electrostatic and size on dopant occupancy in lithium niobate single crystal[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(17): 10206–10210.
- [72] CHEN K, LI Y, PENG C, et al. Microstructure and defect characteristics of lithium niobate with different Li concentrations[J]. *Inorg Chem Front*, 2021, 8(17): 4006–4013.
- [73] SUN C, XUE D. Multisize and multiweight effects in materials science and engineering[J]. *Sci China: Technol Sci*, 2019, 62(4): 707–710.
- [74] YIN S. Micro Mechanism of Crystal Growth and Boundary Layer Model of Crystal Growth[M]. Science Press, 2020.
- [75] ANDONOV P, CHIEUX P, KIMURA S. Local order in the LiNbO_3 melt: Comparison with the crystalline phases[J]. *Phys Scr*, 1995, T57: 36–44.
- [76] BOYSEN H, ALTORFER F. A Neutron Powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in LiNbO_3 [J]. *Acta Crystallogr Sect B*, 1994, 50(4): 405–414.
- [77] ZOTOV N, BOYSEN H, FREY F, et al. Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction[J]. *J Phys Chem Solids*, 1994, 55(2): 145–152.
- [78] XUE D, KITAMURA K, WANG J. Atomic packing and octahedral linking model of lithium niobate single crystals[J]. *Opt Mater*, 2003, 23(1): 399–402.
- [79] SÁNCHEZ-DENA O, FIERRO-RUIZ C D, VILLALOBOS-MENDOZA S D, et al. Lithium niobate single crystals and powders reviewed—part I[J]. *Crystals*, 2020, 10(11): 973.
- [80] SUGIYAMA K, NOMURA K, WASEDA Y, et al. The local ordering of molten LiNbO_3 by X-ray diffraction[J]. *Z Naturforsch A*, 1990, 45(11/12): 1325–1327.
- [81] ANDONOV P, KIMURA S, PALLEAU P. Macroclustering in liquid lithium niobate[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 205–207: 163–167.
- [82] ANDONOV P, FISCHER H E, PALLEAU P, et al. Structural study of liquid lithium niobate by neutron diffraction role of the Li atom in the clustering near solidification[J]. *Z Naturforsch A*, 2001, 56(5): 395–406.
- [83] SUGIYAMA K, SAITO M, WASEDA Y. Structural study of liquid LiNbO_3 by the high-temperature energy dispersive X-ray diffraction coupled with reverse monte carlo simulation[J]. *J Cryst Growth*, 2009, 311(3): 966–969.
- [84] UDA S, KOYAMA C. The population and activity of oxygen in the diffusion boundary layer within a congruent LiNbO_3 melt[J]. *J Cryst Growth*, 2020, 548: 125837.
- [85] UDA S, TILLER W A. The dissociation and ionization of LiNbO_3 melts[J]. *J Cryst Growth*, 1992, 121(1): 155–190.
- [86] VORON'KO Y K, KUDRYAVTSEV A B, OSIKO V V, et al. Raman spectroscopy of $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ melts[J]. *Kratk Soobshch Fiz*, 1987(2): 34–36.