

观测掺钕钇铝石榴石晶体的缺陷

中国科学院上海光机所晶体组

我们对掺钕钇铝石榴石(YAG:Nd)晶体的缺陷作了一些观察和分析工作,得到一些初步的结果,现分叙于下。

一、光学不均匀性

1. 引上法生长的 YAG:Nd 晶体因具有小晶面导致的光学不均匀

在生长的晶体中常出现钕离子浓度增高的小晶面应变区(即所谓内核)。在沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的晶体中,应变区是由两组小晶面形成的,即中心有一个三叶较小的“花瓣”状 $\langle 211 \rangle$ 小晶面,其间嵌以三叶较大的“花瓣”状 $\langle 110 \rangle$ 小晶面^[1],如图(1)所示。用电子探针测定结果见图(2),在有小晶面应变区内钕离子浓度比较高,约高出 20%。由于应变引起的双折射和钕离子浓度变化,导致了折射率的差别,损害了晶体的光学均匀性。用氦-氛激光沙敏干涉仪观察具有小晶面的晶体棒,可以看到干涉图形的严重畸变现象,见图(3)。

关于小晶面形成机理,根据 Cockayne 的说法^[2],小晶面是在与低指数面平行的凝固等温线的部位上出现的,在小晶面上杂质分凝引起点阵间距的局部变化以适应晶体内部的弹性应变,这种弹性应变及杂质分凝引起了小晶面区内折射率的改变。在晶体生长过程中,可以使生长界面拉平来消除小晶面。Cockayne 以及武居文彦^[3]均采用提高晶体的转速使凝固等温线拉平,产生一个平的生长界面而防止了小晶面的形成。

从我们所生长的 YAG:Nd 晶体中可以看出,对生长不同直径的晶体,采用不同的旋转速率确实产生不同的生长界面的形状,相对应于晶体中的“生长应力线”可以在正交偏光下观察到。在低转速下,如转速为 20 转/分,生长界面呈凸状,约成 $100 \sim 110^\circ$ 的角度。转速为 100

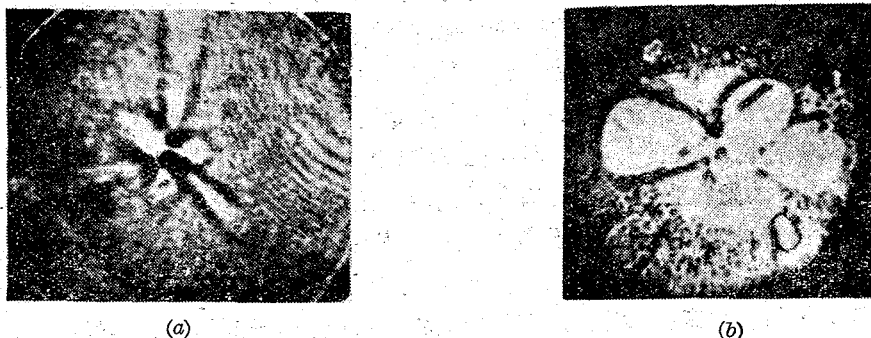


图 1 引上法生长的 YAG:Nd 晶体中的小晶面

a—在 $\langle 111 \rangle$ 面上应变区由两组小晶面形成,即内有三叶“花瓣”为三个 $\langle 211 \rangle$ 小晶面,其间嵌有三叶较大的“花瓣”,为 $\langle 110 \rangle$ 小晶面; b—晶体中另一种小晶面的应变情况:中间有一个三叶“花瓣”组成的应变区,靠边部分还有三个独立的应变区

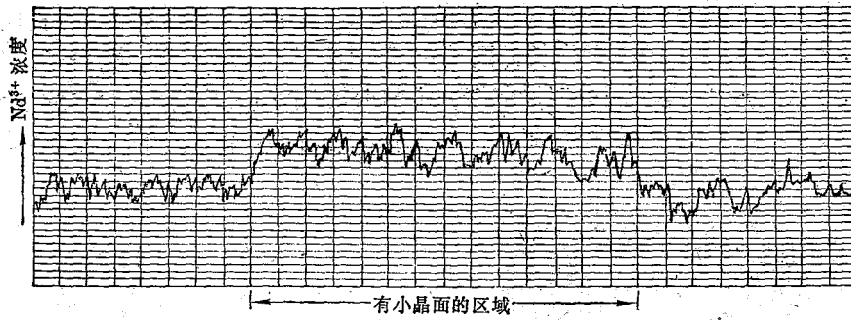


图2 用电子探针测定在有小晶面的晶体中有应变区和无应变区钕含量的变化

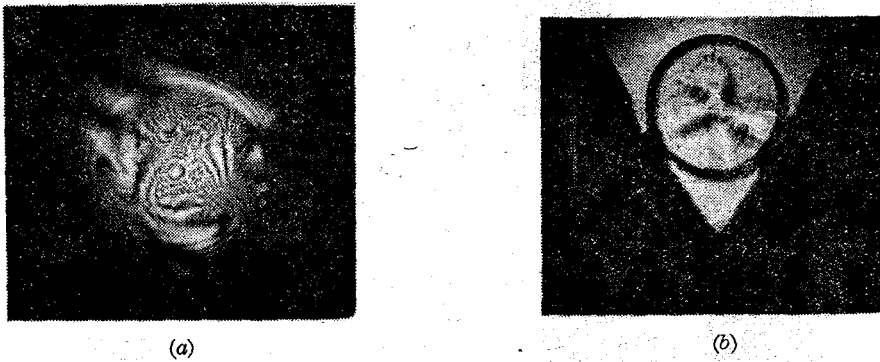


图3 具有小晶面的激光棒的不均匀情况。此晶体用20~30转/分的转速生长，晶体中心有5~6毫米的小晶面应变区
a—晶体棒的干涉图；b—晶体棒的透视端面图

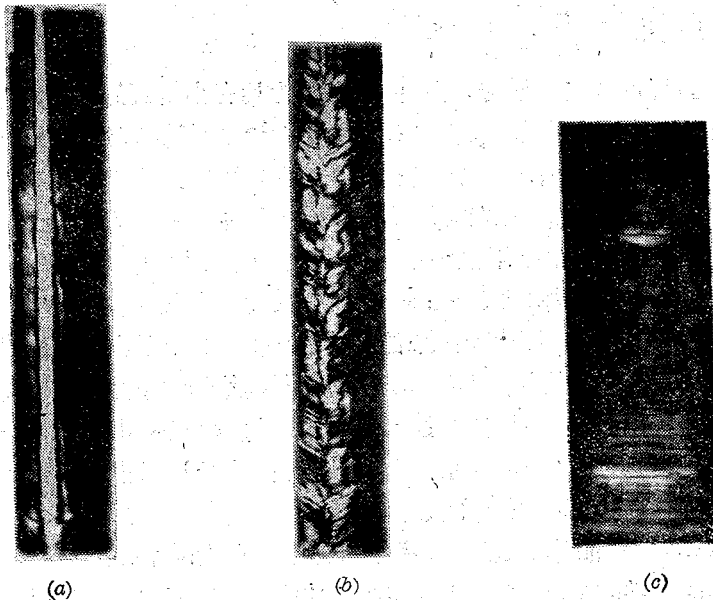


图4 在正交偏光下观察晶体的“生长应力线”
a—在有小晶面的晶体中，其中心有一条“管道”；b—有小晶面的晶体，转速为20~30转/分，“生长应力线”约100~110°的角度；c—无小晶面的晶体（晶体生长时转速为120转/分），“生长应力线”基本上接近于平直

转/分时,则“生长应力线”约成 $150\sim 160^\circ$ 的角度。当转速为 120 转/分时,“生长应力线”就接近于平直了,见图(4),此时相当于生长界面被拉平,小晶面消失了,晶体的光学均匀性大大提高,见图(5),当转速高于 130 转/分时,固液界面呈凹状,则“生长应力线”也以相反方向弯成一定角度,见图(6),此时晶体易脱离液面。目前我们均采用 120 转/分的转速,生长出无小晶面的 YAG:Nd 晶体,其光学均匀性都比较好。

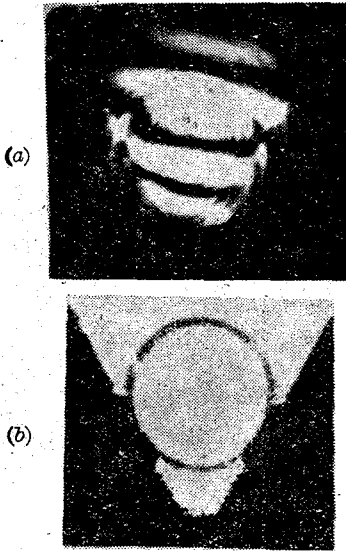


图 5 无小晶面的激光棒的均匀性: 此晶体用 120 转/分的转速生长,晶体中无小晶面应变区,晶体的光学质量较好。
a—晶体棒的干涉图; b—晶体棒的透视端面图



图 6 生长界面呈凹状的晶体(此晶体生长时的转速高于 130 转/分),其“生长应力线”以相反方向弯成约 160° 。

小晶面的消除虽可以增进光学均匀性,但有人认为具有小晶面的晶体,其结晶完整性比较好,因而有意生长有小晶面的晶体。例如 R. F. Belt^[4]在生长大直径的晶体时,用适当的转速将小晶面控制在很小的范围内,以便切棒时除去,同样可得到光学质量较好的晶体。Cockayne 还认为^[5],晶体中有小晶面存在时,可以限制位错的发展。反之,无小晶面的晶体由于存在微观应变而位错密度较高。根据这种观点, Cockayne 采用一种新的工艺,生长出具有高度完整性的 $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) 晶体。即拉晶时,先以较低转速生长一段有小晶面的晶体,继而慢慢提高转速以拉平生长界面,这样生长出来的晶体,在最初限制了位错的产生,后又消除了小晶面所引起的宏观应变,光学质量大大提高。YAG:Nd 晶体的小晶面与 GGG 晶体的小晶面极其相似,消除的办法亦相同。在我们腐蚀具有小晶面的 YAG:Nd 晶体中,也看到位错蚀坑少的现象,因此我们认为上述办法可以在 YAG:Nd 晶体生长过程中进行试验。

2. 熔剂法生长的 YAG:Nd 晶体的光学不均匀

在熔剂生长 YAG:Nd 晶体的过程中,由于熔体中存在大量铅化合物(约 87%),极易进入晶体而损害了晶体的光学质量,这些铅化合物在晶体中呈“丝”状,肉眼即可看到,见图(7)、(8)。图(9a)示出这种夹杂物所引起的干涉图形畸变。与引上法生长的晶体比较,熔剂法晶体中铍离子含量约高两倍,见表(1)。按理其激光效率应比引上法生长的晶体要高,但事实上提高得不显著,这说明了夹杂物的危害性,在切棒时必须避开它。



图7 溶剂法生长的晶体中有一束束的“丝”状物



图8 将图7中“丝”状物露头放大至50倍的情况



(a)



(b)



(c)

图9 溶剂法生长的晶体激光棒中存在光学不均匀。
a—内有“丝”状物的激光棒的干涉图；b—透视端面图；c—内有“丝”状物的激光棒在正交偏光下的图形

表1. 电子探针测定溶剂晶体与引上晶体中钽离子浓度的相对含量

相对浓度	样品	溶剂法生长的晶体	引上法生长的晶体			
			G ₂ -23	G ₂ -7	G ₂ -51	G ₂ -52
相对量	1	0.41	0.31	0.30	0.31	
平均量掺入	1.5%	0.6%	0.46%	0.45%	0.46%	

二、引上法生长的晶体中的不透明“云层”

通过对大量晶体的观察,看到引起晶体不透明的现象主要是“云层”和空泡。这种“云层”沿生长方向观察为羽毛状,放大10倍见图(10a)。沿垂直于生长方向的截面上则呈旋转的“毛”状,见图(10b)。将这些“毛”放大后可看出是一根根的空“管”,见图(10e)、(10d)。在管中嵌有许多不透明的夹杂物,见图(10e)、图(10f)。用电子探针测定这种夹杂物是一些含钽量很高的组份,在有“毛”的样品中各部分的钽离子分布都极不均匀,结果见表(2),在有“毛”的部分

钽离子浓度大大高于透明部分,而且同是有“毛”的部分,钽的含量也相差很多,不仅如此,将此样品用磷酸腐蚀后,放大至500倍,还可以看到其微观分布的不均匀状态,见图(10g)。

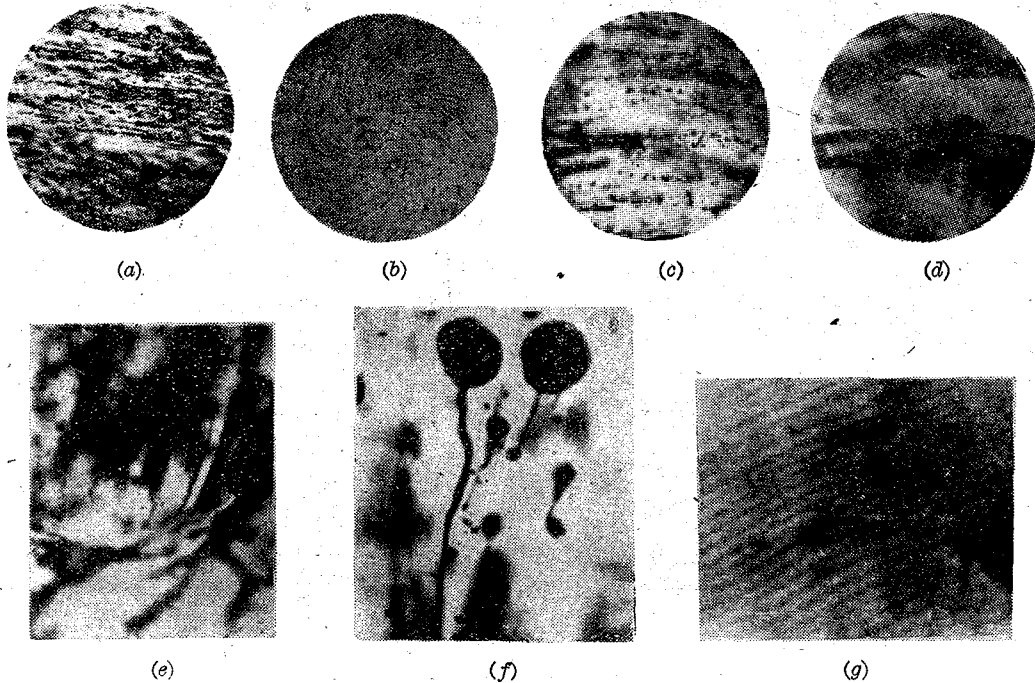


图 10 引上法生长的有“云层”晶体的显微照片

a—平行于“云层”晶体的生长方向的放大照片; *b*—沿有“云层”晶体的垂直截面上的旋转状“毛”状物; *c*—将(*b*)中的“毛”状物放大至50倍,可以看出“毛”实际上是空“管”,内有不透明夹杂物; *d*—将(*b*)中的“毛”状物再次放大到200倍,可以更清楚地看出“毛”的形状; *e*—组份过冷所形成的空泡及熔质尾迹,放大100倍; *f*—“毛”状物中含钽量很高的部分,放大200倍; *g*—将(*b*)的样品用磷酸腐蚀后,于金相显微镜下放大至500倍,可以看到钽分布不均匀的现象

表 2 在有“毛”的样品上测定钽离子浓度的变化

分 析 点	钽 的 相 对 含 量	
	点 ₁	点 ₂
透 明 部 分	1	1
“毛”	3	7

从观测“云层”的结果可以认为:形成“云层”的主要原因之一是钽离子在 YAG 中分配系数太小所造成的组分过冷现象,因为钽离子半径与钇离子半径相差约 12%,钽离子不易掺入,分配系数 $K_{Nd}=0.16\sim 0.21$,因而在熔体接近生长界面的一层钽离子浓度增高,导致了组分过冷的正程度,使生长界面的形状易从平面形变至由低指数面构成的网络结构,钽含量较多的液滴陷入到界面凹入的部分,形成熔质尾迹,见图(10*e*)。同时,陷入的熔体可以固化并收缩而留下空穴,即所观察到的空泡。这种由于组分过冷形成的网络结构(对于 YAG:Nd 晶体,可看作为熔质痕迹的排列)和空泡,极大地损害了晶体的结晶完整性和透光性,切棒时必须避开它。

在晶体生长工艺中,为消除云层,仅考虑避免“组分过冷”这一内在现象,则在原料中铈的掺入量不能太高。但是对于 YAG 作为激光晶体,又需要铈含量为 1.0~1.3%,因此原料中铈含量不能降低。为了解决这一问题, M. Kestigiam 等人研究了 Lu、Ga 作 Nd 的尺寸补偿,其结果虽能提高 Nd 的浓度,但改变了晶体的荧光性能,损害了光学质量。因此,为避免组分过冷现象,还要从生长条件来考虑,降低生长速率、选择适当温场、控制生长温度及其他生长参数,以便能有效地限制组分过冷现象的发生。若能在诸条件的互相作用中,求得最稳定最佳的程序控制,可能得到既透明而又含铈量较高的优质晶体。

三、引上法生长的 YAG:Nd 晶体中杂质颗粒的观察

用氩-氟激光照射浸没于二碘甲烷中的晶体,可以观察晶体中的散射颗粒聚集情况,若晶体中散射颗粒很多时,能够看到一条“光路”贯穿于其中。利用此技术可以发现细微的颗粒,在切棒时可避开散射颗粒严重的部位。缺点是不能清楚地观察颗粒的外形。

对于晶体中杂质颗粒的外形,则用显微镜进行透视和金相观察。在多数的晶体中看到两类杂质:有一类是无定形的不透明物,用激光探针摄谱后测出是锆和钨。另一类是形状规则的颗粒,即规则的三角形或六角形片状物,见图(11)、图(12)。此种片状物在透射光下呈不透明,用反射光照射时便有金属光泽,颗粒的横断面大约在 10~20 微米之间,最大可达 50 微米以上。这种颗粒在用铈坩锅引上生长的 $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$ 及红宝石晶体中都已观察到。

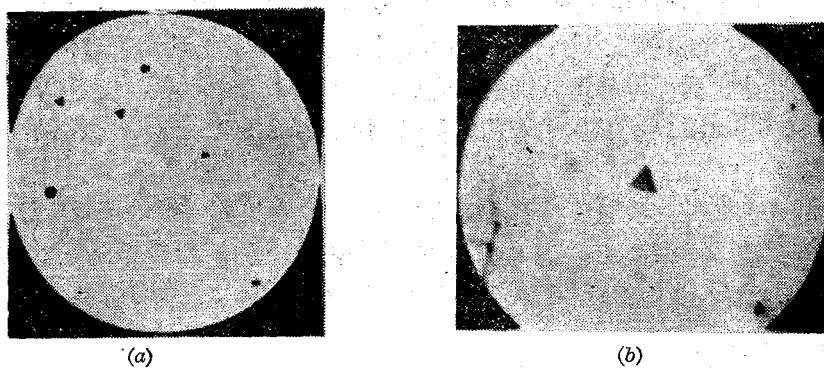


图 11 铈颗粒于透视下的显微照片,为不透明的六角形及三角形片状物
a—放大至 200 倍; b—放大至 200 倍

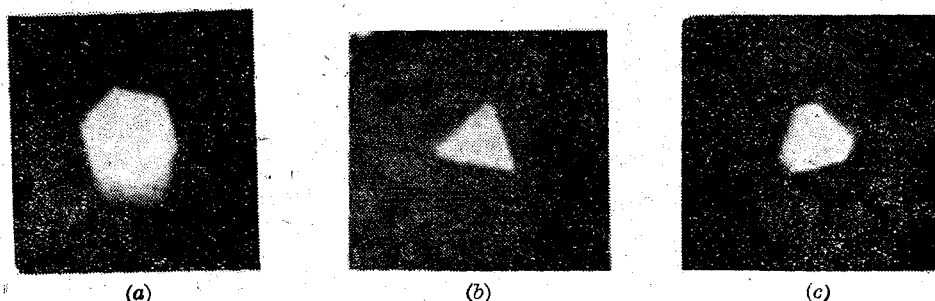


图 12 作金相观察,散射颗粒为闪闪发光的六角形和三角形薄片,
a—放大 800 倍; b—放大 800 倍; c—放大 800 倍

在 YAG:Nd 晶体中的这类颗粒,虽未从直接的测定中得到确证,但根据其规则的外形和金属光泽,我们的看法与 Cockayne 一致^[7]。即认为这主要是由于在生长装置中的铈坩埚表面于 700~900°C 被氧化,形成了氧化铈 (La_2O_3),在 1100°C 以上时氧化铈又分解成金属铈而进入熔体中,致使晶体中含有金属铈的颗粒。我们所作的实验证明:当系统中由于所用氮气不纯,带入了大量的氧,则晶体中含有大量的铈颗粒,有的颗粒其横断面甚至大于 50 微米。改用强度高的隋性气体,使系统中的真空度显著提高后,晶体中的铈颗粒就大大地减少。同时有意在原料中加入铈粉,所生长的晶体中虽能看到一些规则外形的铈颗粒,但大多数仍是以无定形存在的铈粉。从这一实验进一步说明在晶体生长过程中,铈颗粒的形成主要是由于铈的氧化,而不是原料的污染。解决的办法: Cockayne 是用通入 300 厘米³/分的隋性气流,以降低氧的分压,使铈不易被氧化而减少铈颗粒的形成。我们则提高装置的真空度,使氧气尽量减少,在适当压力的隋性气氛中生长晶体,同样减少了铈颗粒的形成。

激光玻璃工作物质中的铂颗粒在高功率下可以从系统中吸收大量能量,引起颗粒“爆炸”而导致激光棒的破裂,其危害性远远大于一般的非金属颗粒(如氧化铝),在玻璃中消除铂是一个很重要的问题。目前,虽然使用的 YAG:Nd 晶体的破坏问题尚不突出,但是如果用作高功率器件,铈颗粒除在晶体中形成散射中心外,其破坏问题同样值得注意。

四、YAG:Nd³⁺ 晶体中位错的初步腐蚀和观察

对于用引上法和熔剂法生长的 YAG:Nd³⁺ 晶体,我们曾摸索过对其低指数面如〈211〉、〈110〉、〈111〉等的抛光和腐蚀条件;观察过蚀坑图象;并粗略的估计过位错密度。

1. 样品的化学抛光: 样品进行机械抛光后,在显微镜下看到样品的表面仍有一些机械伤痕存在,采用 85% 的 H_3PO_4 于 300°C 煮 0.5~1 小时,经此化学抛光后,可以基本上除去样品表面的机械伤痕。

2. 样品的腐蚀条件: 我们曾采用过两种方法。一是根据 Cockayne^[8] 所采用的熔融 KOH 进行腐蚀,另一是采用 85% 的 H_3PO_4 作为腐蚀剂,我们认为后者比较好。腐蚀条件是:将经过化学抛光的样品放在 250~270°C 的 85% H_3PO_4 中腐蚀 5~10 分钟,就可以看到清晰的蚀坑图象。

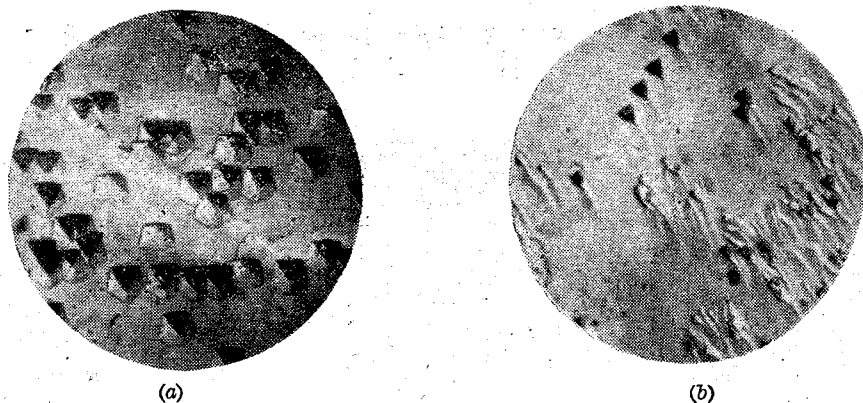


图 13 引上法生长的 YAG:Nd 晶体的蚀坑图象
a—〈111〉面的蚀坑图象,放大 200 倍; b—〈211〉面的蚀坑图象,放大 200 倍

3. 晶体的各晶面蚀坑图象: (1) 引上法生长的晶体其 $\langle 111 \rangle$ 面的蚀坑见图(13a)。在 $\langle 211 \rangle$ 面上的蚀坑见图(13b)。(2) 熔剂法生长的晶体, 其 $\langle 211 \rangle$ 面的蚀坑图象与引上法晶体中 $\langle 211 \rangle$ 面的是一致的, 见图(14a), $\langle 110 \rangle$ 面的蚀坑见图(14b)。

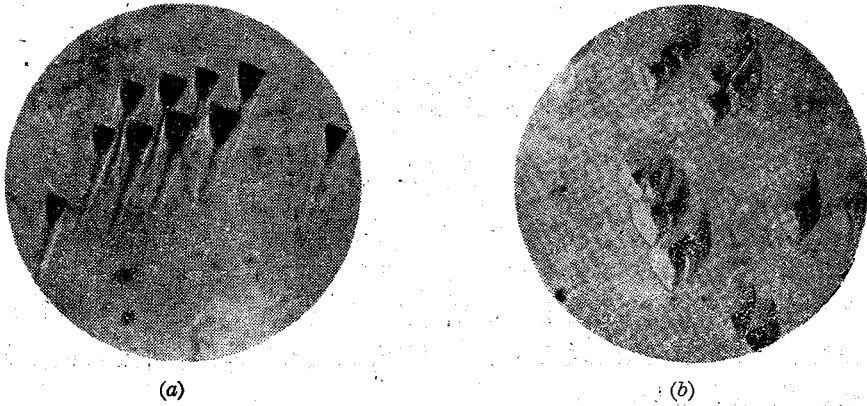


图 14 熔剂法生长的 YAG:Nd 晶体的蚀坑图象
a— $\langle 211 \rangle$ 面的蚀坑图象, 放大 200 倍; b— $\langle 110 \rangle$ 面的蚀坑图象, 放大 200 倍

4. 位错密度的估量:

(1) 在熔剂法生长的晶体中若没有包渣、夹杂物或其他缺陷存在时, 则在 $\langle 211 \rangle$ 及 $\langle 110 \rangle$ 面的位错密度一般都很小, 在 10^2 /厘米²范围内。

(2) 在引上法生长的晶体中, 未作过高质量晶体和大量的比较, 只测定过一些质量较差的晶体, 其位错密度约在 10^3 /厘米²左右。

以上简单叙述了我们对高频引上及熔剂法生长的晶体中所观察到的缺陷现象, 如小晶面、云层、金属颗粒及位错等等。这些缺陷是影响 YAG:Nd³⁺晶体的光学均匀性和结晶完整的重要因素, 并提出一点初步的见解, 供从事晶体生长工作的同志参考。但由于实验工作做得还比较少, 如何结合生长条件的改变以达到更好地克服缺陷, 尚待今后与生长工艺工作紧密配合, 深入研究, 以便最终提高晶体的激光性能。

参 考 资 料

- [1] W. L. Bond, *Acta Cryst.*, **13** (1960), p. 814.
- [2] B. Cockayne, *J. Crystal Growth*, **3/4**, (1968), p. 60.
- [3] 武居文彦、高须新一郎, 《东芝レビュー》。
- [4] R. F. Belt, *J. Crystal Growth*, **13/14** (1972), p. 268.
- [5] B. Cockayne, *J. Mater. Sci.*, **8** (1973), p. 601.
- [6] M. Kestigian, W. W. Holloway, *J. Crystal Growth*, **3/4** (1968), p. 455~457.
- [7] B. Cockayne, *J. Mater. Sci.*, **2** (1967), p. 7.
- [8] Cockayne, *J. Mater. Sci.*, **1** (1966), p. 112.