

铝酸铍晶体中夹杂物与晶体生长习性的关系

马笑山 潘守夔 王四亭 金宗儒 沈雅芳*

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文论述了铝酸铍晶体生长中的夹杂物与晶体生长习性间的关系。观察到夹杂物沿晶体生长最快的方向分布,并作了初步解释。

Relationship between inclusions in alexandrite crystals and their growth behaviour

Ma Xiaoshan, Pan Shoukui, Wang Siting, Jin Zongru, Shen Yafang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: It has been observed that most of the inclusions in alexandrite crystals lie along the axis, the direction of the fastest growth rate and preliminary explanation on these phenomena are made.

一、引言

人工水晶的生长习性和晶体中缺陷的分布有密切的关系^[1]。其他晶体如铝酸铍中缺陷分布和晶体生长习性之间的关系未见报道。作者之一曾研究过铝酸铍晶体的生长习性,并根据PBC理论和实验结果得到铝酸铍晶体生长中沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长速度最大,沿 $\langle 001 \rangle$ 方向生长速度最小。晶体生长中(001)面最易显露,其次是(010)面^[2]。这些结果和晶体中缺陷的分布有些什么关系,是晶体生长工作者关心的问题,解决这一问题,可能对消除晶体缺陷提供线索。

二、实 验

1. 晶体生长

用氧化铍烧结块及红宝石块按化学比配料,铍坩埚为容器,无定形氧化锆粉保温,高频感应加热,提拉法生长 a 、 b 、 c 轴晶体^[3]。各种不同生长取向的晶体分别切取(100)、(010)及(001)的薄片,抛光后进行观察。

2. 夹杂物观察及其结果

晶体毛胚的大面 [a 轴晶体及 b 轴晶体为(001)面, c 轴晶体为(010)面] 抛光后在显

收稿日期: 1984年5月8日。

* 参加本工作的还有朱汝德, 陆民华, 孟亚平。

显微镜下观察夹杂物的分布与形状。为观察方便样品是取夹杂物较多的那部分。云层处夹杂物的分布分别见图1、图2及图3。

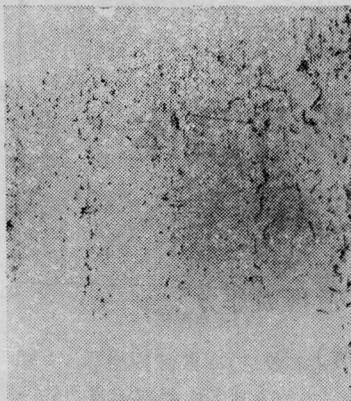


图1 a轴晶体云层处夹杂物的分布, 样品为(001)薄片(10×)



图2 b轴晶体云层处夹杂物的分布 样品为(001)薄片(10×)

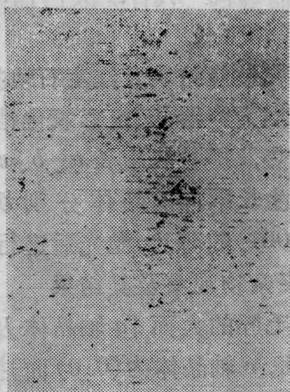


图3 c轴晶体云层处夹杂物的分布, 样品为(010)薄片(10×)

由图1、2、3可见, 铝酸铍晶体中云层的分布与以往在石榴石晶体中观察到的相似, 但当放大倍数提高后就显见其差别。图4是c轴晶体气泡下方的夹杂物, 这些夹杂物与a轴平行, 而石榴石晶体中气泡下方的夹杂物则约垂直于生长界面。为进一步验证这一规律我们选取a、b、c轴生长晶体切取9个试样, 分别为(100)、(010)、(001)薄片。不同生长取向的晶体中夹杂物大致相同, 故只列出a轴晶体切取的样品观察的情况, 结果见图5、6、7。

由图5、6、7可见 $\text{BeAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$ 晶体中的夹杂物均按(100)方向伸展。为了解这些夹杂物的组分及其精细形貌, 我们用 Stereoscan 180 带能谱仪的扫描电子显微镜



图4 c轴晶体气泡下方的夹杂物 样品为(010)薄片(82.5×)



图5 a轴晶体(100)试样夹杂物图象(82.5×)



图6 α 轴晶体(010)试样夹杂物
图象(82.5 \times)

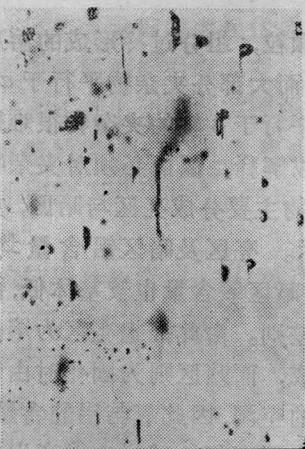


图7 α 轴晶体(001)试样夹
杂物图象(82.5 \times)

观察其形貌并进行了成分分析。9个试样中除 α 轴生长晶体(100)切片没有观察到夹杂物外,其余8个试样均得到预期结果。由于能谱仪测试灵敏度较低,除个别试样中观察到铈杂质外未测出其他杂质。Be由于原子序数太小而不能用能谱仪测试,故只测试夹杂物与基体中铝含量的区别。所得结果大致相同,故只以 b 轴生长晶体(001)切片所得结果为例。图8为夹杂物的二次电子像,长度方向平行于 a 轴。图9为标志Al浓度变化的 $Al_{K\alpha}$ 扫描图,可见夹杂物中贫铝。对图8中①、②、③处定点读数 $Al_{K\alpha}$ 的脉冲读数分别为5160C/5 min、2191C/5 min、11265C/

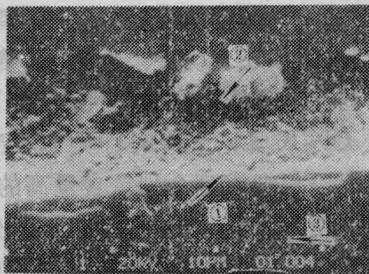


图8 扫描电镜拍摄单个夹杂物的形貌像
(3000 \times) b 轴晶体,(001)薄片)

① 夹杂物中亮区 ② 夹杂物中暗区 ③ 基体部分

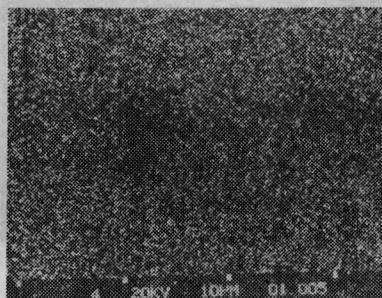


图9 图8中夹杂物的 $Al_{K\alpha}$ 强度分布图

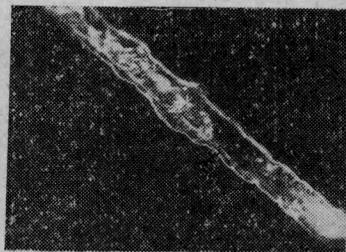


图10 c 轴晶体(001)薄片
中夹杂物用电子
探针拍摄的夹杂物形貌像(660 \times)

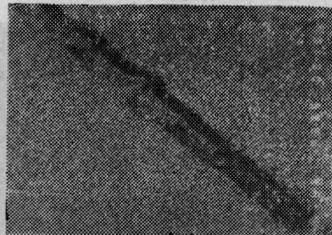


图11 图10中夹杂物的 $O_{K\alpha}$ 强度分布图

5 min。①为夹杂物的亮区,②为夹杂物的暗区,③为基体可见基体中Al含量最高,亮区也贫铝与图9的结果相符。

由于电子探针比能谱仪有较高的测试灵敏度,因此也用电子探针分析过 c 轴生长晶体(001)切片,其夹杂物形貌如图10, $O_{K\alpha}$ 扫

描图见图 11。可见夹杂物暗区贫氧。电子探针测试结果还表明夹杂物区 Al 含量较基体低,与能谱仪结果一致,且能测得 Na、Mg、Si、S、Cl、K、Ca,而基体中则测不出这些杂质。用能谱仪观察到个别铱含量高的夹杂物,如图 12 所示。其 $Al_{K\alpha}$ $Ir_{L\alpha}$ 扫描图分别示如图 13 及图 14。这一颗粒无明显取向性,并且与显微镜下观察到的铱颗粒形状不同。

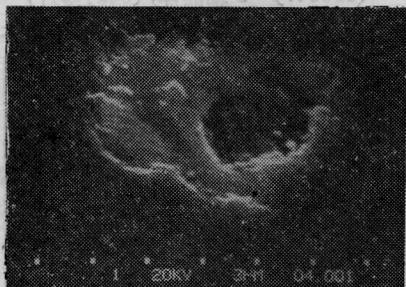


图 12 α 轴晶体(100)薄片富铱夹杂物的形貌 (5400 \times)

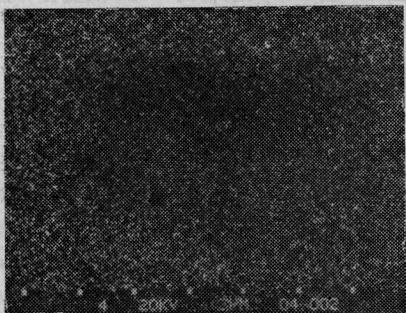


图 13 图 12 夹杂物的 $Al_{K\alpha}$ 强度分布图



图 14 图 12 夹杂物的 $Ir_{L\alpha}$ 强度分布图

三、讨 论

在 $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$ 晶体的个别样品中观

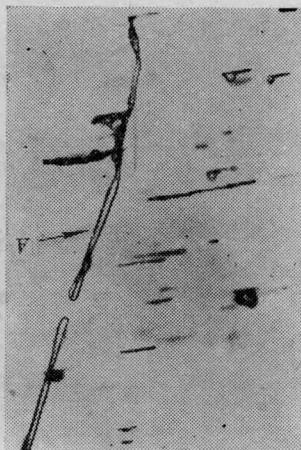


图 15 b 轴晶体(001)薄片中的夹杂物 (A 为熔质尾迹) (82.5 \times)

察到富铱颗粒,组分过冷形成的熔质尾迹如图 15(A),而大部分夹杂物平行于 a 轴,显而易见这些平行于 a 轴的夹杂物很难用组分过冷理论加以解释,因而必须对夹杂物进行分析。夹杂物主要分成亮区与暗区,如图 8 中 ①、② 所示。亮区及暗区铝含量均较基体低,夹杂物暗区氧含量也较基体低,而亮区则未见明显差别。由此推想亮区为熔体包裹物结晶后而成,而暗区则为固化时由于体积收缩而形成的空洞,因此氧与铝的含量较低(电子束激发空洞底部的试样也能产生并接收少量 Al 及 O 的特征 X-射线,因而含量不为零)。而亮区则可能被铝组分偏差所引起的(由于 Be 含量分析困难而未得到分析结果,故此一推论尚未证实)。观察 c 轴生长晶体固-液界面,可见铝酸铍晶体生长界面上呈现的生长台阶如图 16 所示。观察到的生长台阶

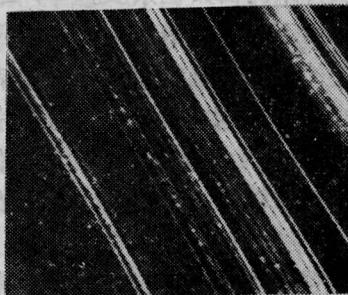


图 16 c 轴晶体生长界面上的生长台阶 (1000 \times)

为并聚台阶。在台阶运动过程中,如由于温度波动而使生长界面附近的熔体温度升高,这样因过冷度减小而使台阶运动减慢,此时台阶前沿由于吸附了硅、硫、氯、钠、钙、镁、钾等杂质而被毒化。那末即使当温度恢复到原有过冷度时(此处假定温度波动为正弦阻尼形式),台阶也不再能向前推移,而必须有更大的过冷度重新成核才能形成新的台阶。由于此时成核的位置是随机的,如在老台阶前方成核并形成新台阶,则在此新旧台阶之间容易捕获熔体夹杂物,如图 16 所示。此夹杂物应与台阶平行,即延 a 轴方向,结晶后成为平行于 a 轴的条状夹杂物,而由于熔体固化体积收缩可能形成空洞,如图 8 之 ② 所示。据此我们认为消除这类夹杂物的主要途径如下:① 尽量减少熔体中杂质含量;② 加大过冷度,使在轻微温度波动时,仍有足够的过冷度以维持台阶向前推移;③ 减少温度波动。在提拉速度固定时,台阶推移速度与晶体直径以及直径变化有关,晶体直径大,并逐步变大,则台阶推移速度大并逐步增大,此时过冷度也大并逐步增大,因而平行于 a 轴的夹杂物减小。实验证明这样生长晶体,夹杂物最少,而晶体直径小或收缩时,则夹杂物增多。晶体生长初期熔体中杂质浓度低而末期杂质浓度高。实验证明晶体生长末期夹杂物的确增多。

c 轴生长晶体 (001) 切片还观察到夹杂物呈螺旋臂分布如图 17 所示。在生长 YAG:Nd^{3+} 和 LiNbO_3 时,均观察到类似图象。N. Gregogy^[6] 在研究旋转圆盘下流体动量边界层的稳定性时,所拍摄的由层流转变为湍流的图象也与此类似。我们认为在生长 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 时,由于快转速生长,晶体生长界面附近液流为稳态旋转流管,流管呈幅轮状,流管的存在产生了稳定分布的温



图 17 c 轴晶体 (001) 面夹杂物呈螺旋臂分布图 (10 \times)

(限于显微镜的局限性只给出分布图的一半)

度起伏,这些温度起伏由于前述原因而使熔质陷入形成夹杂物。晶体边缘部分雷诺数增大而近于湍流,温度起伏更大,且在快转速生长晶体时,由于流体作用晶体中心处杂质浓度较低,而晶体边缘浓度处杂质浓度高,因此二者结合使晶体边缘处夹杂物增多而晶体中心则几乎不见夹杂物。

当然 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体中夹杂物的形成还受其他因素的影响。目前还正在进一步研究中。

罗马尼亚 Popa Alexandru 用扫描电镜对夹杂物进行了分析,黄德群用电子探针分析对夹杂物进行了分析,王浩炳用扫描电镜观察了小面上的显微形貌,乔景文协助拍摄了显微照片,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 仲维卓等;“人工晶体”,科学出版社,1983年,p. 211.
- [2] 马笑山等;《物理学报》,1983, 32, No. 10, 1302.
- [3] 马笑山等;《硅酸盐学报》,1984, No. 2, 131.
- [4] B. Cockayne; *Phil. Mag.*, 1965, 12, No. 119, 943.
- [5] 闵乃本;《物理学报》,1979, 28, No. 1, 33.
- [6] N. Gregogy *et al.*; *Phil. Trans. Roy. Soc., London*, A 248, 1955.