

激光晶体中的一种新型夹杂物

马笑山 王四亭 金宗儒 沈雅芳 陈家光

(中国科学院上海光机所)

(宝山钢铁公司)

提要: 在 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体生长中发现一种新型夹杂物。用电子探针进行了组分分析并对其形成机制作出了解释。

A novel inclusion in laser crystals

Ma Xiaoshan, Wang Siting, Jin Zongru, Shen Yafang

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

Chen Jianguang

(Bao Shan Steel Company)

Abstract: In growing alexandrite crystals, a novel inclusion has been found. The inclusions are quantitatively analysed by electronic probe and the mechanism for forming inclusions is suggested. In our Bridgman MgF_2 crystals, the inclusions in $\langle 001 \rangle$ direction have also been observed.

果。我们用电子探针对这些夹杂物进行了定量分析,并提出其形成机制。

一、引言

激光晶体除要求良好的光学均匀性外,还要求有低的损耗系数。因此研究夹杂物形成规律指出其消除办法对提高激光晶体质量有重大的现实意义。我们在生长 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体时,发现晶体中主要有两种夹杂物,一种近于平行于晶体生长方向,另一种却不论晶体生长方向如何始终平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向即晶体生长速度最大的方向^[1]。前者符合于组分过冷理论所推断的熔质尾迹,其形态也符合;而后者占夹杂物的绝大多数,在文献[1]中曾按其晶体生长习性间的关系加以论述。但对这些夹杂物并未给出定量分析结

二、实验与结果

1. 晶体生长

用坩埚,高频感应加热,Ar 为保护气氛,在 YA-2 型自制单晶炉上用引上法生长。分别生长了 a 轴、 b 轴及 c 轴晶体。生长的工艺条件见[2]。

2. 夹杂物的观察

将生长的晶体按 X-光定向结果加工成 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 及 $\langle 001 \rangle$ 薄片。选取其中夹杂物较多的试样,用碳化硼磨料铜研磨盘粗磨

收稿日期:1985年12月16日。

细磨,以钻石膏抛光以防止在加工中引入铁、铝等杂质。加工后的试样在 $90\times$ 的光学显微镜下观察,发现主要有两种夹杂物,一种是平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向长条状夹杂物,如图 1 所示;一种是近似平行于生长方向的无定形夹杂物,如图 2 所示。三种生长方向的晶体中夹杂物均如上述,而未见例外情况,其中平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的夹杂物占绝大部分。

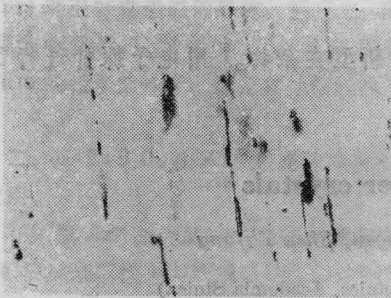


图 1 $\langle 001 \rangle$ 方向生长的 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体夹杂物
($90\times$, 010 切片)

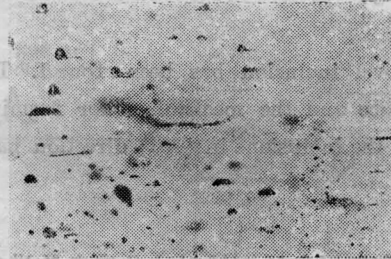


图 2 $\langle 010 \rangle$ 方向生长的 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体夹杂物
($90\times$, 100 切片)

将 A_{8340} 、 A_{8412} 、 A_{8415} 三个晶体 $\langle 010 \rangle$ 切片,抛光后涂碳膜,以 731 型电子探针仪进行测试。首先用阴极射线荧光法观察寻找处于试样表面上的夹杂物,然后观察反射电子成分像 (Compo)。由于原子序数不同,反射电子像衬度不同。原子序数大的部分 Compo 像明亮,由此可直观得出观察部分组分分布概况。图 3 是 A_{8340} 试样中平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向夹杂物的 Compo 像,其他试样中一些平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的夹杂物的 Compo 像与此类似,不再示出。

所观察到的 $\langle 100 \rangle$ 取向的夹杂物对准恰在表面之下的部分进行定量分析(防止夹杂物恰在试样表面时夹杂物裂隙中由于沾染而造成的假结果),组分分析结果列入表 1。

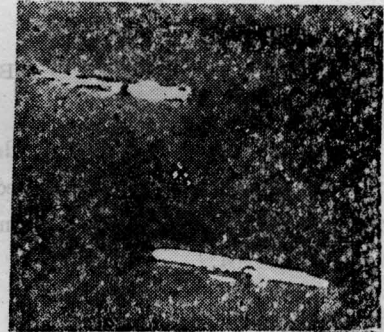


图 3 A_{8340} 试样 $\langle 100 \rangle$ 方向夹杂物的 Compo 象
($400\times$)

表 1 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体基体及平行于 α 轴夹杂物电子探针分析结果

试样	组分	FeO*	Cr ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	BeO*	O
		(实际为 Fe ₂ O ₃ 限于计算机程序 计算为 FeO)							(差额法 求得)	
含量 Wt%										
A_{8402}	基体	0.0045	0.1563	0.0000	0.0142	0.0000	0.0000	77.42	22.41	50.83
	夹杂物	0.6639	0.2542	0.0345	0.0000	0.1676	0.0056	80.40	18.47	49.96
A_{8412}	基体	0.0000	0.2492	0.0024	0.0064	0.0000	0.0156	81.21	18.75	50.24
	夹杂物①	5.6231	0.0159	0.0663	0.2257	0.2780	0.6143	78.90	14.28	48.13
	夹杂物②	0.0201	0.0532	0.0000	0.0662	0.0006	0.0000	90.32	9.54	48.68
A_{8415}	基体	0.0000	0.0544	0.0000	0.0851	0.0087	0.0000	91.35	8.50	48.51
	夹杂物①	0.0000	0.2229	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	80.25	19.53	50.34
	夹杂物②	0.2254	0.1868	0.0069	0.2304	0.0412	0.0416	90.59	8.67	48.47
	夹杂物③	0.3478	0.1802	0.0019	0.1787	0.0272	0.0153	92.09	7.16	48.18

由表1可见, $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体中平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的大部分夹杂物中, Fe、Mg、Si、Ca、S等杂质含量较基体中杂质含量高些, 少部分夹杂物中杂质含量较基体中杂质含量低些, 无明显规律。夹杂物中 Cr_2O_3 含量与基体中 Cr_2O_3 含量无显著区别。但夹杂物中 Al_2O_3 含量较基体中 Al_2O_3 含量为高。为比较起见, 将 $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al_2O_3 与 BeO 含量的重量百分比列于表2。

表2 $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al_2O_3 及 BeO 含量

组 分	Al_2O_3 (Wt%)	BeO (Wt%)
$\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	80.30	19.70
$\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	92.44	7.56

由表1及表2可见, 平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的夹杂物其组分含量介于 $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 之间。鉴于在分析夹杂物时, 在夹杂物之上有厚度不等的基体存在, 因而分

析结果必然介于夹杂物与基体组分之间。这样平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的夹杂物其组分很可能接近于 $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 的组分。

对于近似平行于生长方向的夹杂物, 我们只分析了 O 轴生长 $\langle 010 \rangle$ 切片中的夹杂物, 其结果列于表3。由表3可见, 除试样 A_{8416} 中夹杂物②③测得有高浓度的 ZrO_2 、 SiO_2 及相当量的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 外, 其余夹杂物中 Na、Mg、Si、S、Cl、K、Fe、Ca、Zr 等含量均不超过 0.3%, 而 BeO 及 Al_2O_3 含量则偏离化学比甚多, 且无一定规律。如果近似平行于生长方向的夹杂物是由于组分过冷引起的熔质尾迹, 那末引起组分过冷主要的杂质是主组分的偏聚, 即 Al_2O_3 或 BeO 局部浓度偏高所致。部分组分过冷是由于熔体中 ZrO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 含量过高所引起。表3所列的结果表明, 夹杂物中 Cr_2O_3 含量普遍较基体中 Cr_2O_3 含量为低, 有些夹杂物中 Cr_2O_3 甚低以至不能检出。这可能

表3 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体基体及平行于生长方向夹杂物电子探针分析结果

试 样	A_{8340}				A_{8416}			A_{8402}	
	基 体	夹杂物①	夹杂物②	夹杂物③	夹杂物①	夹杂物②	夹杂物③	夹杂物①	夹杂物②
含量 Wt% 部位									
组分									
Na_2O	0.0109	0.0505	0.0388	0.0541	0.0052	0.1637	0.0000	0.0083	0.0027
MgO	0.0000	0.0089	0.0263	0.0252	0.0177	0.8063	0.0665	0.0000	0.0000
Al_2O_3	77.2639	31.2654	46.0856	42.1626	87.8524	13.8219	44.9786	73.4788	77.1274
SiO_2	0.0384	0.0859	0.2387	0.1956	0.0924	15.4140	0.5166	0.0173	0.0355
SO_3	0.0000	0.1142	0.0219	0.0530	0.0352	0.0602	0.0654	0.0455	0.0234
Cl_2O^{**}	0.1723	0.0822	0.1029	0.0907	0.1557	0.2808	0.2620	0.1120	0.2766
K_2O	0.0018	0.0051	0.0073	0.0204	0.0040	0.0153	0.0000	0.0000	0.0041
FeO_*	0.0240	0.0094	0.0356	0.0253	0.0392	1.4257	0.0000	0.0200	0.0086
Cr_2O_3	0.3034	0.0000	0.0250	0.0674	0.1322	0.0000	0.0773	0.0000	0.0281
CaO	0.0099	0.0319	0.0276	0.0618	0.0187	1.3052	0.0325	0.0235	0.0342
ZrO_2	0.0000	0.0000	0.0380	0.0000	0.0282	31.2051	20.6351	0.0000	0.0000
BeO^*	22.1755	68.2713	53.3523	56.8966	11.6189	35.5017	33.3660	25.9949	22.4599

* 见表1说明; ** 应为 Cl, 表中按计算机列出表达式

注: 表1、表2所列数据均为计算机给出的原始数据, 未考虑有效数字。

和某些相变有关,但至今还没有验证方案。

三、讨 论

由于在晶体生长界面上观察到大台阶,结合晶体生长习性,曾提出^[1] $\langle 100 \rangle$ 取向的夹杂物系由于台阶前沿吸附了硅、硫、氯、钠、钙、镁、钾等杂质而被毒化,故即使有足够大的过冷度时台阶也不再能向前推移,而必须有更大的过冷度才能重新成核形成新的台阶。新老台阶之间容易捕获熔体夹杂物而形成平行于 $\langle 100 \rangle$ 方向的条状夹杂物。定量分析的结果证明,夹杂物中硅、硫、铁、钙、镁等杂质含量并不高,而夹杂物之主要组分含量却与熔体平均组分不一致。这证明台阶毒化理论有其不足之处。那末这种夹杂物的形成机制应该是,熔体中客观存在着 $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分子团,但在一般情况下并不为晶体所捕获。当晶体中存在位错时,由于位错应力场的作用,可使晶体生长界面位错附近产生附加的过饱和度^[3,4],因而会形成空核。如果晶体位错应力场不是各向同性的,这种过饱和度以至于空核形成,也将是非各向同性,而与晶体生长习性有关。由于 $\langle 100 \rangle$ 方向为最强的PBC方向^[5],所以空核长度方向可能是沿 $\langle 100 \rangle$ 方向排列。在温度波动时,当瞬时生长速度大于临界生长速度时, $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子团被捕获而形成 $\langle 100 \rangle$ 取向的夹杂物。为证明这一假设,我们观察了 $\langle 001 \rangle$ 方向生长的晶体的 $\langle 010 \rangle$ 切片及 $\langle 001 \rangle$ 切片的X-光形貌像及 $\langle 001 \rangle$ 切片的

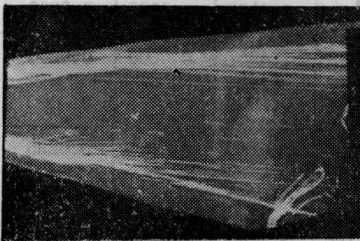


图4 C轴生长晶体 $\langle 010 \rangle$ 切片 $[004]$ 衍射X-光形貌图

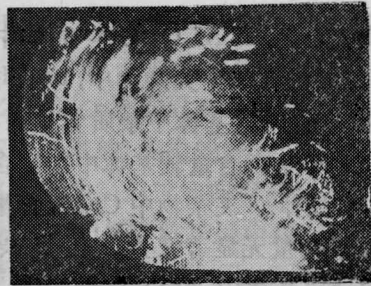


图5 C轴生长晶体 $\langle 001 \rangle$ 切片 $[040]$ 衍射X-光形衍图

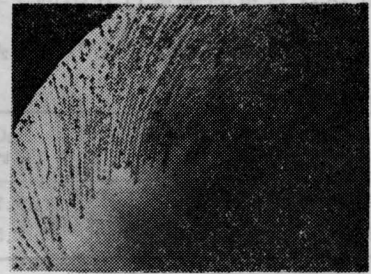


图6 C轴生长晶体 $\langle 001 \rangle$ 切片中的夹杂物分布夹杂物分布图,分别列于图4、图5、图6。

由图4、5、6可见,C轴生长晶体中心区位错密度低,边缘处位错密度高,Рылов Г. М.^[6]等也有类似结果。夹杂物分布情况与位错密度分布极为相似。文献[1]中也曾论述过晶体边缘部分温度起伏大,因而使 $\text{BeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子团更易由于瞬时生长速度超过临界生长速度而被捕获。在Bridgeman方法生长的晶体($\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$)中,也观察到平行于生长速度最大 $\langle 001 \rangle$ 方向的夹杂物。与引上法生长 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 不同的是,夹杂物分布是晶体中心部位较高。这类夹杂物在生长速度各向异性的晶体时都会出现。

参 考 文 献

- [1] 马笑山等;《中国激光》,1985, 12, No. 6, 353.
- [2] 马笑山等;《硅酸盐学报》,1984, 12, No. 2, 131.
- [3] B. van der Hoek et al.; *J. Cryst. Growth*, 1982, 56, 621.
- [4] B. van der Hoek et al.; *J. Cryst. Growth*, 1982, 58, 365.
- [5] 马笑山等;《物理学报》,1983, 32, No.10, 1302.
- [6] Рылов Г. М. и др.; *Кристаллография*, 1981, 26, No. 2, 362.