

## BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体中红色析晶物的研究\*

潘佩聪 马笑山 胡志伟

(中国科学院上海光机所)

### Research of red inclusion in ABH:Cr<sup>3+</sup> crystals

Pan Peicong, Ma Xiaoshan, Hu Zhiwei

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

提要: 发现并证实 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体中的红色析晶物是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, 从相图出发解释了红色析晶物的产生原因和用 BeO 过量有效地抑制该种析晶物的出现的机制。根据此机制拟定的措施, 已生长出无红色夹杂物的晶体。

关键词: BHA:Cr<sup>3+</sup>晶体, 析晶物

### 一、引言

BHA:Cr<sup>3+</sup> 是一种有可能成为终端声子激光晶体的固体材料, 我们用提拉法生长了较大尺寸的 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体<sup>[1]</sup>。BHA(BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 在相图上是处于一致共熔点, 但如按分子式配料生长晶体时, 晶体头部出现一种红色析晶物。在头部以下的部位, 红色析晶物逐渐减少, 后部就完全消失, 晶体呈绿色, 透明度增加。实验表明如果原料中 BeO 过量 1.5% (占总重量), 一开始就能有效地抑制红色析晶物的出现, 晶体质量大为提高。这些析晶物是什么? 它为什么会出现在? 为何 BeO 过量 1.5% 可以抑制它的产生? 这些都是本文所要讨论的问题。

### 二、实验

#### 1. 光学显微镜下观察 BHA:Cr<sup>3+</sup> 红色试样

在光学显微镜下观察 BHA:Cr<sup>3+</sup> 红色试样, 观察到一些枝蔓状图形, 主干沿生长方向。这种枝蔓状物在偏光显微镜下消光, 所以它是一种析晶物。红色析晶物的干涉色和基质晶体形成了鲜明的对比, 这种干涉色是由抛光表面的红色析晶物的高低不平及析晶与基质的不同折射率造成。

#### 2. 电子探针组份分析

用电子探针针对红色析晶相进行组份分析, 其结果列于表 1。电子探针分析表明红色析晶相的主要

成份是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### 3. X 射线衍射分析

为了进一步确定红色析晶相的性质, 用 X 射线衍射法对 BHA:Cr<sup>3+</sup> 晶体(绿色试样和红色试样)作了观测。从所获得的绿色试样、红色试样和微红试样的 X 射线衍射数据, 结合文献[2~4]给出的 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、β-BeO 和 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末衍射数据进行分析。绿色试样最强和较强的衍射峰都是 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 的特征峰, 也有一些其它衍射峰, 强度一般很弱, 它们一般是由微量的 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BeO 和其它杂质引起。红色试样最强的衍射峰都是 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰, 较强的峰值为 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰兼有, 也存在一些很弱的 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BeO 和其它杂质的衍射线。微红试样的最强峰值是 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰, 较强的峰值为 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰兼有。所以我们认为绿色试样基本上是属于 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相, 而红色试样是 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相的混合物, 且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相占了较大的比例, 微红试样中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相所占的比例相应地减少。

#### 4. 荧光光谱分析

红色试样在 77 K 时的荧光光谱如图 1。BHA:Cr<sup>3+</sup> 中由于不同的 Cr<sup>3+</sup> 中心造成了 2E→4A<sub>2</sub>(即 R 线)跃迁四条特征谱线 14538 cm<sup>-1</sup>、14531 cm<sup>-1</sup>、

\* 本课题得到国家自然科学基金资助。

表 1 样品红色析晶物中各元素含量的电子探针分析

探针分析区域	探针参量 $\times 10^{-3}A$ , 15 kV	探针分析杂质元素含量												
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cl <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IrO <sub>2</sub>	BeO (差减法)
基质(A)	1.0	0.0000	0.0046	90.7294	0	0	0.0018	0.0191	0.0163	0	0.0698	0	0	9.1590
B	1.90	0.1555	0	98.0384	0	0.0509	0.1359	0.0697	0.0422	0.0954	0.0079	0.1104	1.5224	0
C	1.99	0.1764	0.0046	98.7003	0	0.0085	0.0857	0.0595	0.0457	0.1234	0	0.1159	1.4456	0

14487.5 cm<sup>-1</sup>、14446.5 cm<sup>-1</sup>。由于试样中存在较多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析晶相, Cr<sup>3+</sup> 同样掺入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相中。所以在图 1 中红色试样荧光光谱中不但有 BHA:Cr<sup>3+</sup> 的四条 R 线, 还有 14449.5 cm<sup>-1</sup> 和 14420.5 cm<sup>-1</sup> 两条线, 这两条线正是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 中的 R 线。因此, 可以认为 BHA:Cr<sup>3+</sup> 中的红色析晶物是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>。

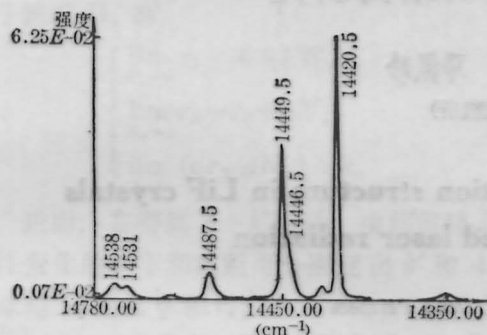
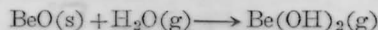


图 1 77K 时红色试样荧光光谱

### 三、讨论

BeO 在高温下会挥发<sup>[6]</sup>, BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点为 1910°C, 比 BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点 1870°C 更高, 挥发更强一些。在高温下有:



原料和炉膛中不可避免地会带有一些水蒸气, 这些水蒸气造成 BeO 的损失是可观的。

图 2 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BeO 系统的部份相图。BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 A 点一致共熔。如熔体处于理想配比的均匀状态则晶体生长是沿着 AA' 线产生单一的 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相。但 BeO 损失使熔体组份处于 BB' 线。这时如单从相图分析, 则仍然只析出 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 但如考虑 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体析出所需的过冷度影响后, 情况就不一样了。

相图是接近平衡状态的图示。一般认为晶体生长过程很慢, 而且又在高温下, 可以看作平衡状态, 因而也一定符合相图表示出的情况。但实际上晶体生长时存在很大的温度梯度、各处的温度并非均匀,

所以并不处于或接近热力学平衡状态。实际晶体生长过程与相图所指示的情况是有一定差别的。

由于熔体成份和晶体成份不一致, 在析出固相之前熔体内必须先是在籽晶附近区域造成一定的不均匀程度, 使接近于固相(籽晶)的原子团能较稳定地形成并能附生于籽晶上, 即熔体相对于籽晶来说处于亚稳状态。这样, 开始结晶的温度显然要比相图指示的平衡温度低。

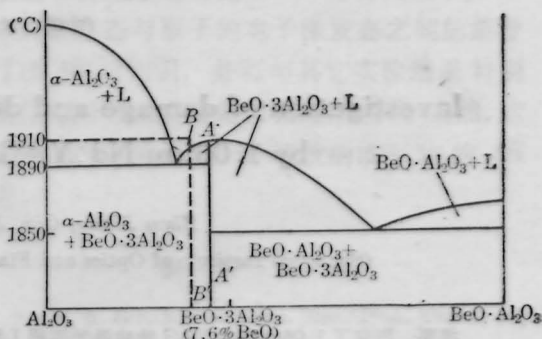


图 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BeO 系统的部分相图

在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的共晶点的温度是 1890°C, 和 A 点的温差是 20°C。推测 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结晶所需的过冷度大于 20°C, 所示结晶将跨越 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相区而直接进入共晶区, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以共晶形式析出, 成份按杠杆定律计算。这就造成了晶体头部大量 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相的出现, 随着生长的继续, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不断消耗, 熔体组份从 BB' 移向 AA', 根据杠杆定律, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在共晶中所占的比例不断减少, 晶体的红色转淡。最后, B 点和 A 点重合, 熔体组份回到化学配比, 生长出单一相的 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> 晶体, 这和实验现象完全吻合。

根据这样的分析, 只要使损失的 BeO 得到补偿, 使熔体组份处在 AA', 晶体生长一开始就析出 BeO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 生长出较好的晶体, 这就是实验中为什么 BeO 需要过量 1.5% 的原因。

实验表明, 当 BeO 过量而偏离一致共熔点少许

时,仍然析出 $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 相,并不会使晶体生长在 $\text{BeO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 的共晶区进行, $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BeO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 之间共晶点温度是 $1850^\circ\text{C}$ ,和A点的温度为 $60^\circ\text{C}$ ,由此估计 $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 的过冷度在 $20^\circ\text{C}$ 和 $60^\circ\text{C}$ 之间。

——本文的部份测试工作得到胡兵、张强同志的帮助,特此致谢。

### 参 考 文 献

1 潘佩聪 *et al.*, 激光与红外, (9), 42 (1986)

- 2 Farrell *et al.*, *Am. Min.*, **48**, 804 (1963)  
 3 NAT. Bur. Standards (U. S.) Circ. 539, (9), (1959)  
 4 Smith, *Cline and Austerman Acta Cryst.*, **18**(3), 393 (1965)  
 5 Foster W. R. *et al.*, *J. Ameri. Ceram. Society*, **32**(1), 26 (1949)

(收稿日期: 1987年7月1日)

## 1.06 $\mu\text{m}$ Nd:YAG 激光脉冲辐照 LiF 晶体所引起的损伤和位错场结构研究

周 江 乔景文 邓佩珍

(中国科学院上海光机所)

### Investigation of damage and dislocation structure in LiF crystals by 1.06 $\mu\text{m}$ Nd:YAG pulsed laser radiation

Zhou Jiang, Qiao Jingwen, Deng Peizhen

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

提要: 研究了1.06 $\mu\text{m}$ Nd:YAG脉冲激光辐照LiF晶体在表面和体内所引起的损伤形貌以及在辐照位置周围的位错分布。这些位错是由于辐照位置处样品中存在的包裹物等杂质引起的不均匀吸收而产生的。

关键词: LiF晶体, 激光损伤, 位错场

### 一、引 言

LiF晶体的透明波段很宽,从远紫外110nm到红外7 $\mu\text{m}$ ,是制做光学元件的常用材料,所以研究激光在LiF晶体中的损伤具有实际意义。

由于激光损伤的直观表现往往是材料发生断裂,而存在于晶体中的位错对晶体的塑性、强度、断裂等力学性质有很大的影响,所以研究激光辐照在晶体材料中引入的位错,对进一步理解激光损伤的物理过程可能是有益的。

### 二、实 验

激光辐照装置如图1所示,由LiF调Q的Nd:YAG振荡器和放大器组成的激光系统工作于单模状态,输出波长为1.06 $\mu\text{m}$ ,脉冲宽度10ns,重复频

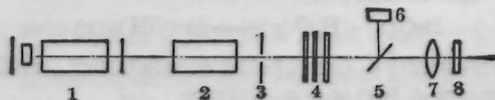


图1 实验装置图

- 1—振荡器; 2—放大器; 3—光闸; 4—衰减片;  
5—分光片; 6—能量计; 7—透镜; 8—样品

率1次/s。辐照在样品上的脉冲能量由一组光学衰减片来控制。用分光片分出一部分,由激光能量计接收标定,确定出实际辐照在样品上的能量。入射光束由焦距为107mm的会聚透镜聚焦于样品的表面和体内,光斑的直径约为80 $\mu\text{m}$ 。

### 三、实验结果

将Nd:YAG脉冲激光聚焦在LiF晶体的(100)