

# 用阴极发光显微术研究 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体中的缺陷

黄德群 王浩炳 邓佩珍

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

采用扫描电子显微镜中的阴极发光显微术获得了 YAG:Nd<sup>3+</sup> 激光晶体中不同缺陷所形成的显微发光图象。据此进一步分析了这些缺陷的形成机制及其对材料性能的影响。

关键词: 阴极发光显微术, 晶体缺陷, YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体, 扫描电子显微术。

## 一、引 言

固体材料的发光, 按激发方式可分为下列三类: 即光致发光, 电致发光及阴极射线发光。

阴极发光与光致发光相比, 最大的特点是激发能量高, 因而在发光体中产生的激发密度大。在阴极射线激发时, 电子束的能量为  $10^3 \sim 10^4$  eV, 而在光激发时, 即使用最强的紫外光激发, 一个激发光子的能量也只有  $3 \sim 6$  eV。一个光子被发光体吸收后, 通常只能激发出一个光子。而一个高能电子, 它足够激发出千百个光子。因此, 在高能电子束激发下, 许多材料都出现强烈发光, 甚至一些无光致发光性能的材料, 却能产生阴极发光。

在扫描电子显微镜中, 电子枪能发射出一束高稳定度 ( $10^{-5} \sim 10^{-6}$ ), 束斑直径为几十埃的高能 ( $5 \sim 30$  keV) 微电子束, 这是阴极发光分析的理想激发源。在扫描电子显微镜中, 建立起阴极发光系统后, 可以实现在高的空间分辨率 ( $\sim 1 \mu$ ) 和高的时间分辨率 ( $\sim 10$  ns) 下研究材料的发光特性。并能实时记录显微发光图象, 便于观察和分析。这不仅为各种荧光材料和化合物半导体的深入研究提供一个有力的工具, 而且也将在地质矿物学和生物医学等方面得到广泛应用<sup>[1, 2, 3]</sup>。

激光晶体是固体强荧光材料, 因此用阴极发光显微术研究它们的发光特性及其与材料缺陷之间的联系, 显然是十分有利的。

我们对 YAG:Nd 激光晶体样品进行了阴极发光显微分析, 得到了晶体内多种缺陷的显微发光图象。由于将缺陷和发光之间的联系直接对应起来, 这为我们分析缺陷的形成机制和对材料性能的影响提供了新的依据。

## 二、实验条件

实验是在国产 Dx-3A 型扫描电子显微镜上进行的。阴极荧光分析系统由荧光信号接收和显微发光图象显示两部分组成[见图(1)]。由电子束激发试样后产生的荧光信号,经会

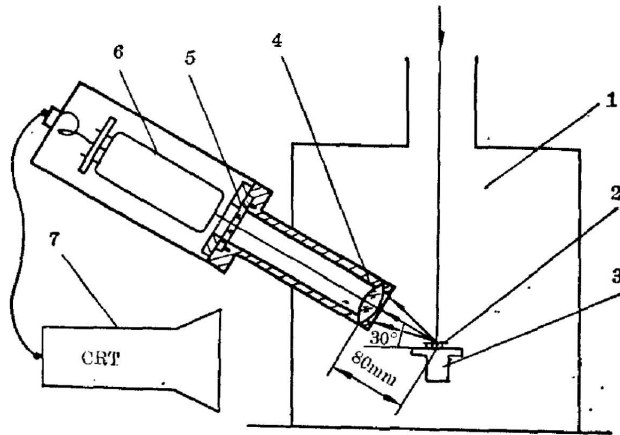


Fig. 1 Schematic of the structure of CL system  
1—specimen chamber in SEM 2—specimen 3—specimen stage 4—focusing lens 5—vacuum seal window 6—photomultiplier(GDR-57) 7—kinescope

聚透镜收集后入射至光电倍增管,转换成放大的电信号。此信号再输入到与电子束同步扫描的示波管上,显示出试样的显微发光图象。荧光信号与扫描电子显微镜中的二次电子信号(表面形貌)公用一个倍增管电源及图象显示系统。它们通过切换开关可方便地进行选择控制。荧光信号收集系统的光子收集效率估计为 2%。

阴极荧光信号的激发电压为 15~25 kV, 束流  $1 \times 10^{-8}$  A~ $5 \times 10^{-7}$  A, 光电倍增管工作电压 600~700 V。

## 三、结果与讨论

### 1. YAG:Nd<sup>3+</sup> 的阴极荧光

用光激发 YAG 晶体中的 Nd<sup>3+</sup> 时, 对应于 *f-f* 能级跃迁的吸收带, 可在 0.9  $\mu\text{m}$ , 1.06  $\mu\text{m}$ , 1.3  $\mu\text{m}$  和 1.9  $\mu\text{m}$  附近得到荧光发射。Nd<sup>3+</sup> 离子因没有被激发到较高能级, 所以荧光发射波长都处于红外区域。Ю. К. Воронько 曾用 X-射线稳定激发 YAG 中的稀土离子(Nd<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup> 等), 不仅看到了与光激发一致的荧光谱线, 也看到了 35000~40000  $\text{cm}^{-1}$  区域的荧光谱线[见图 2]<sup>[4]</sup>。这表明在 X-射线激发下, Nd<sup>3+</sup> 被激发到最高能量的 *f* 层。

扫描电子显微镜中的高能电子束, 能把试样中原子的内壳层电子打出来, 并释放出特征 X-射线, 由此可进行元素的定性和定量分析(即 X-射线光谱与能谱分析法)。所以, YAG 中的 Nd<sup>3+</sup> 离子被高能电子束激发到最高能量的 *f* 层上是完全可能的, 因而也能产生图 2 中所示的一系列荧光发射。

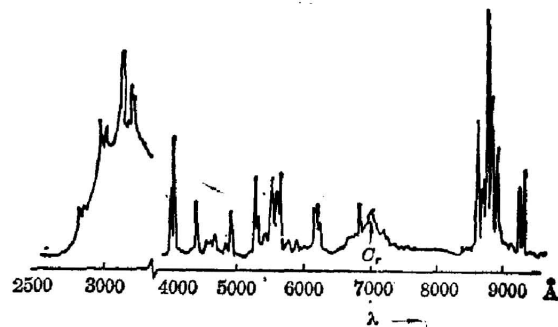


Fig. 2 X-ray luminescence spectrum of Nd<sup>3+</sup> (0.16 wt%) in YAG crystal at 300 K

我们在扫描电子显微镜上的同轴光学显微镜中观察到了 YAG 中的 Nd<sup>3+</sup> 离子在电子束激发下发出很强的黄、绿色荧光。经测定其荧光波长在 0.56~0.58 μm 范围内, 在 YAG-Nd 晶体能级图上对应  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$ 、 ${}^4G_{9/2}$  之间的跃迁, 图 3 所示。

## 2. YAG:Nd<sup>3+</sup> 中的生长条纹

在 YAG:Nd 晶体生长过程中, 由于熔体中溶质(Nd<sup>3+</sup>)浓度, 生长速率等的变化, 引起晶体中溶质浓度的变化, 即在晶体中形成与固液界面形状一致的生长条纹, 或称生长层。它是制备高质量晶体时需要消除的一种宏观缺陷, 又是研究晶体生长机理的有力手段, 深受晶体生长工作者的注目<sup>[5]</sup>。

显示晶体中的生长条纹经常用偏光法 X-射线形貌法<sup>[6,7,8]</sup>。我们采用阴极发光显微术得到的条纹反映了溶质浓度起伏造成的荧光强度的变化。图象衬度大, 分辨率高, 从中可以获取更多有关晶体生长与缺陷方面的信息。下面示出几组用阴极发光显微术得到的 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体中的生长条纹照片。

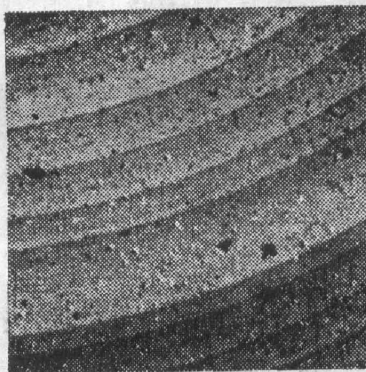


Fig. 4 CL image of growth striation near the center of YAG:Nd<sup>3+</sup> crystal (cross section) G 481-13 Sample, 40 ×

图 4 是从垂直于晶体生长轴的切片试样上近中心区域所观察到的疏密不均的年轮状生长条纹照片。这表明晶体生长的速率起伏在晶体的径向引起溶质浓度的起伏。从条纹宽度的无规则变化可知, 这些溶质浓度的起伏周期并不相等。另外, 条纹的亮度(指两个明条纹之间或两个暗条纹之间)也明显不同, 这表明溶质浓度起伏的幅度也不相等。看来在实际晶体生长过程中溶质(Nd<sup>3+</sup>)浓度的起伏, 其周期和振幅都不一定严格相同。

图 5 是从垂直于晶体生长轴方向的横截面内靠近晶锭柱体边缘的“侧心”区(光学均匀性很差的小区域)所观察到的生长条纹。在 5a, 5b, 上的生长条纹成弓形扩展。图中箭头所指为三角形和米字形微粒散射体。这些局部区域不规则生长条纹的出现可能和旋转熔体中复杂的流体运动状态有关。

图 6 是从垂直于晶体生长轴方向的横截面内靠近小面生长的“核心”区域观察到的生长条纹。沿<111>方向提拉的 YAG 晶体在固液界面上显露出三个与提拉轴夹角为 19°18' 的 {112} 小面, 小面与横截面切片表面的交迹是直线。所以在小面区域, 显示出三组平行直线, 小面之外的固液界面是光滑的曲面, 生长条纹呈同心圆。在图 b、a 中三组平行线交成不等边的三角形, 这表明晶体的生长轴与 <111> 有偏离<sup>[5]</sup>。

在图 7 中, 显示了 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体在平行于生长轴方向的纵截面内的生长条纹。在图 7(a) 的低倍率照片上, 生长条纹的空间形态为密集的弧线。从图 7(b) 的放大照片上可以测出生长条纹的宽度在 0.01~0.02 mm 范围内。说明晶体不同时刻的显微生长速率是存在

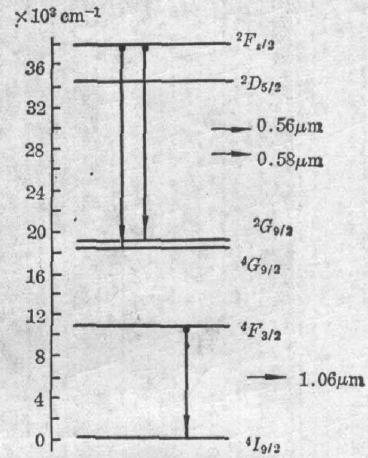


Fig. 3 Energy diagram of luminescence emission near 0.56 μm in YAG:Nd<sup>3+</sup> crystal

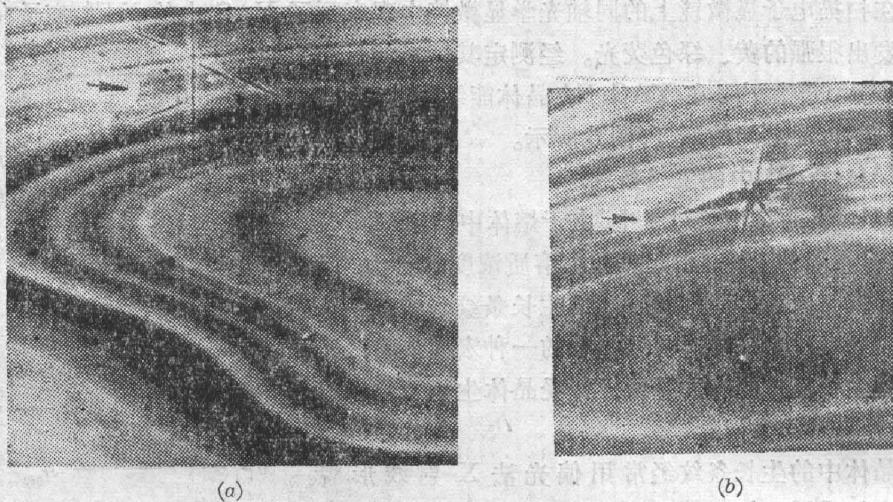


Fig. 5 CL image of the "side-facet area" in YAG:Nd<sup>3+</sup> crystal (cross section)

(a) YAG-2 Sample, 40×; (b) YAG-4 Sample, 40×

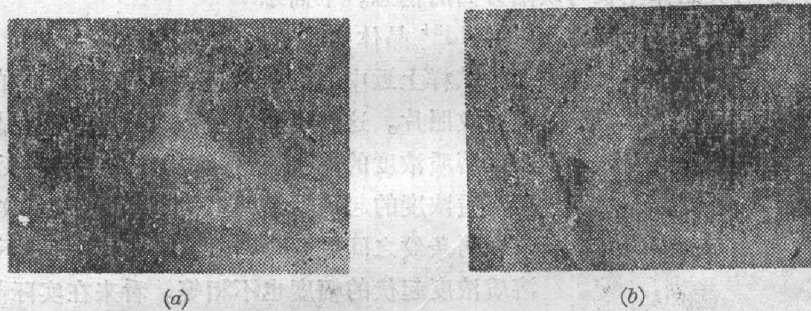


Fig. 6 CL image of the growth striation of the facet in (111) YAG:Nd<sup>3+</sup> crystal.

(a) at the center of facet. G481-13 sample, 100×; (b) near the facet. G481-13 sample, 80×

起伏的。假定生长界面的推移速率平均为  $1 \text{ mm/kr}$ , 可以估算出生长条纹形成的周期约为  $\sim 50 \text{ sec}$ 。也就是说, 该晶体在生长过程中大约每隔 50 秒出现一次生长速率的起伏。

### 3. YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体中组分过冷的形态<sup>[9]</sup>

实验用试样取自 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体毛坯下部出现组分过冷的云层区域。图 8 是试样中透明层与失透层交界处的阴极荧光照片。在图 8(a) 的 1, 3 二个失透层中, 布满了枝蔓状的不发光的溶质(Nd<sup>3+</sup>)富集痕迹(亦称溶质尾迹, 因其中 Nd<sup>3+</sup> 浓度过高而发生荧光的浓度猝灭)。

这些溶质尾迹, 在晶体生长过程中经历了一个发生、发展到逐步消失的演变过程。首先, 当晶体生长时, 溶质不断地排出来形成溶质边界层, 在固液界面的前沿产生了组分过冷。这时胞状界面逐渐形成, 并在胞状组织的沟槽中开始出现溶质富集现象(三维分凝)。此时溶质富集的沟槽数目多但每个槽中的溶质量较少, 故形成了细微的溶质尾迹(见图 8a 中 1 区, 它等同于 3 区的起始状态)。在溶质尾迹处, 由于 Nd<sup>3+</sup> 浓度过高使发光强度下降以至完全不发光。宏观上看, 这时晶体开始失透。随着固液界面处溶质浓度的不断增高, 胞状组织沟槽中的溶质富集加剧, 一些小溶质流在爬行中相遇, 会集成体积较大的溶质流(见图 8b),

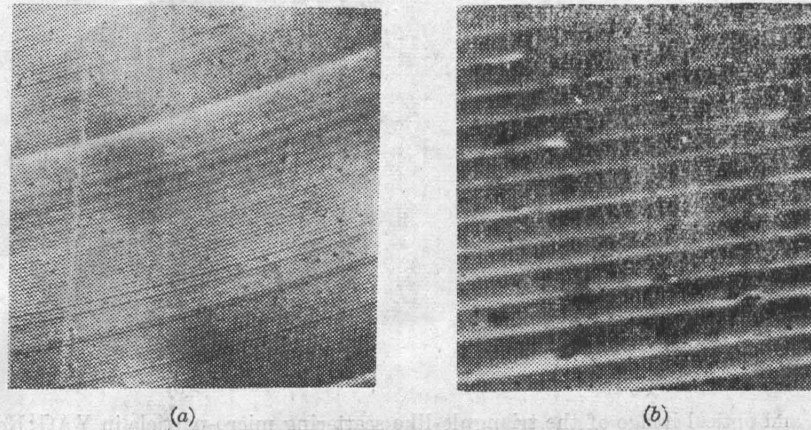


Fig. 7 CL image of the growth striation of YAG:Nd<sup>3+</sup> crystal (longitudinal section)

(a) YAG-6 Sample, 50×; (b) YAG-6 Sample, 300×

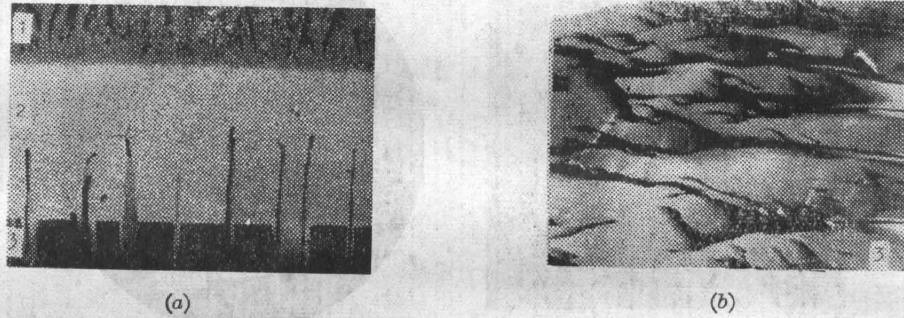


Fig. 8. CL image of the process of constitutional supercooling in YAG:Nd crystal  
(a) 1—opaque layer; 2—transparent layer; 3—opaque layer. (b) a whole state of 3-area in Fig.

此时晶体严重失透。这种情况持续一段时间后由于大量溶质在爬行中因爬行速率小于晶体提拉速率而逐渐滞留凝固在晶体中,仅有小部分溶质在继续爬行。此时胞状界面稳定地向溶体中推进,而沟槽中的溶质量逐渐减少,晶体在宏观上就成为透明状,荧光发射也随之增强。当这些为数不多的溶质继续爬行一段时间后,溶质因逐渐滞留在爬行的径迹中而最终耗尽。此时晶体的透明度进一步改善,胞状界面有可能消失而过渡到平坦界面(见照片 8a 中的 2 区域)。由于晶体提拉临近终止阶段,熔体中溶质浓度已经较高,这种平坦界面的生长不能持续长久。随着晶体的生长而排出的熔质又使固液界面处出现组分过冷,形成胞状界面与溶质流,晶体开始由透明转变为失透。这样就在晶体中形成了透明层与失透层周期性出现的状态。当熔体中溶质浓度高出某一限度时,透明层就不再出现,后面长出的部分便完全不透明了。这种情况在实际晶体生长过程中是时有发生。当然,这里所讨论的是针对炉温没有较大起伏的情况下由于溶质浓度的变化所产生的结果。

#### 4. 三角形与类米字形微粒散射体的分布

在 YAG:Nd<sup>3+</sup> 的横截面切片上,荧光图象中常能见到一些成三角形和米字形分布的阴影区,见图 5 中箭头所指。图 9 与图 10 为它们的放大图象及在光学显微镜中暗视场观察的结果。发现这些微颗粒聚集体中颗粒尺寸大小不一 (0.01~0.7 mm),分布形态极有规律,

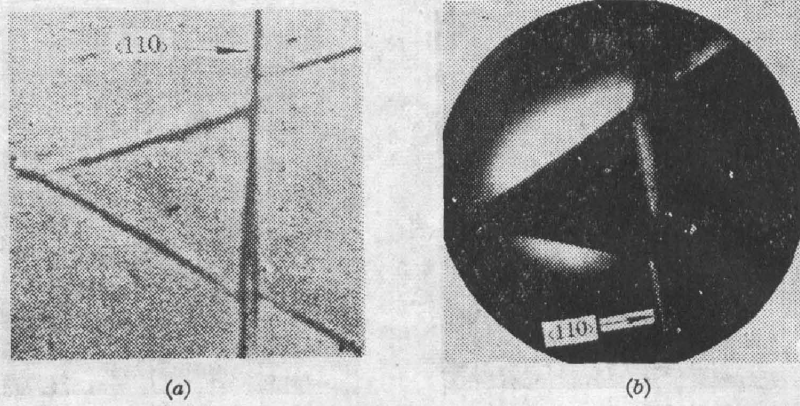


Fig. 9 CL and optical image of the triangle-like scattering micro-particle in YAG:Nd<sup>3+</sup> crystal !  
(a) CL image YAG-2, 150×; (b) optical image(dark field microscopy), YAG-2, 200×

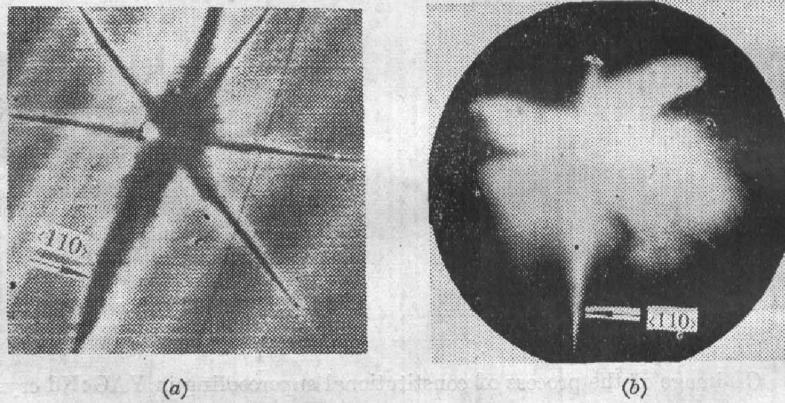


Fig. 10 CL and optical image of the star-like scattering micro-particle in YAG:Nd<sup>3+</sup> crystal  
(a) CL image. YAG-4 sample, 120×; (b) optical image(dark field microscopy). YAG-4 sample, 100×.

其中有一方向为 $\langle 110 \rangle$ 。这些散射体估计是由杂质原子聚集而成的总缺陷,除气泡及金属颗粒外,主要是  $\text{Nd}^{3+}$  的富集而形成的。

### 5. 小结

(1) 实验结果表明,用阴极发光显微术观察 YAG:Nd<sup>3+</sup> 晶体中的生长条纹、组分过冷、微粒散射体等缺陷时所得到的图象,在图象的分辨率、景深和衬度方面都显示出明显的优点。以往所用的正交偏光法和 X-射线形貌术都是利用溶质分布所产生的应力变化来显示晶体中的生长条纹。由于溶质浓度的微小起伏对晶体应力的影响并不显著,且应力又是一种体效应,所以,由此获得的条纹图象的分辨率便不可能很高。另外,正交偏光法(即应力双折射法)只适用于检测各向同性晶体。在阴极发光显微术中,使用了束径为几百埃的电子束激发试样并逐点扫描成象这一特殊手段,从而实现了图象的高空间分辨率和大的景深。此外,因为溶质浓度的微小起伏在发光强度上可灵敏地反应出来,所以图象的衬度也比较好。

(2) 阴极发光信号与扫描电镜中的二次电子信号、反射电子信号相比还有一个特点,就是它能显示试样表面以下  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  内(电子束进入试样中的深度)一些缺陷所造成的荧光强度的变化。所以,用此信号能检测到一些未完全暴露在试样表面上的缺陷。而这在二次

电象和反射电子象中是不可能得到的。

(3) 为了提高对缺陷分析的精细程度以及深入了解缺陷对发光过程的具体影响, 需要提高阴极荧光接收系统的光子收集效率, 建立频闪与荧光光谱分析系统。

(4) 有关三角形和类米字形微粒散射体的形成机制有待今后继续探讨。

中国科学院北京科学仪器厂为我们设计与加工了阴极荧光接收系统, 本所陈祥帧同志设计了聚光镜, 胡兵同志进行的试样的 X-射线定向, 吴光照同志和长春物理所的刘耀忠, 马仁祥同志在阴极荧光方面进行了有益的讨论, 在此深表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] A. D. Yoffe, K. J. Howlett; «*Scanning Electron Microscopy*», Proceeding of the 6th Annual SEM Symposium, Chicago, April, 1973)23~27. ed by Om Johari Irene Corvin. Chicago, USA, 1973)301~308.
- [2] M. D. Muir, B. Holt; «*Scanning Electron Microscopy*», (Proceeding of the 7th Annual SEM, Symposium, Chicago, April 18~9, 1974), ed by Om Johari Irene Corvin. Chicago, USA, 1974), 135~140.
- [3] S. M. Davidson, A. Rasul; *J. Phys. (E)*, 1977, **10**, No. 1 (Jan), 43~46.
- [4] Ю. К. Воробько, Б. И. Деккер в Ж.; Сер. Мат. и физ., 1969, **188**, No. 6, 1258~1260.
- [5] 闵乃本; «晶体生长的物理基础», (上海科技出版社, 1982), 134~138, 441~443.
- [6] H. M. Dess; AD-624596, Dec. 15, 1965.
- [7] I. N. Guse Va; *J. Crystal Growth*, 1968, No. 3/4 (Jul), 723~727.
- [8] J. Basterfield, M. J. Precott; *J. Mater. Sci.*, 1968, **3**, No. 1 (Jan), 33~40.
- [9] 闵乃本; «晶体生长的物理基础», (上海科技出版社, 1982), 195~200.

## Study of defects in YAG: Nd<sup>3+</sup> crystals by means of cathodoluminescence micrography

HUANG DEQUN, WANG HAOBING AND DENG PEIZHEN

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

(Received 25 November 1986; revised 24 January 1987)

### Abstract

Using the cathodoluminescence (CL) mode of operation of the scanning electron microscope (SEM), CL images of various defects in YAG:Nd<sup>3+</sup> crystals have been obtained. Further investigation of the formation mechanism of the defects and effects of performances in YAG:Nd<sup>3+</sup> crystals has been made according to the CL images.

**Key Words:** cathodoluminescence microscopy; defect in crystal; YAG:Nd<sup>3+</sup> crystal; scanning electron microscopy.