

坩埚下降法生长大尺寸 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的宏观缺陷

齐雪君¹, 张健¹, 陈雷¹, 王绍涵¹, 李翔¹, 杜勇¹, 陈俊锋^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 2. 上海交通大学 ISFA 协同创新中心, 上海 200240)

摘要: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体是一种多功能光电材料, 在可见光范围内具有高速光折变响应, 以及良好的压电、声光、磁光、旋光和电光等性能。目前, 提拉法生长 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体, 存在生长成本高、晶锭形状不规则、生长产率低、晶体光学质量差和有效晶体截面小等问题。本研究率先采用改进的坩埚下降法, 在铂金坩埚和空气气氛中生长大尺寸 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体。通过各种分析测试方法研究生长获得的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体中宏观缺陷的形态、分布和成分构成, 探讨了晶体生长过程中主要宏观缺陷的形成过程和成因。坩埚下降法生长的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体存在两种主要宏观缺陷: 枝蔓状和管状包裹体。其中, 枝蔓状包裹体与铂金溶蚀后的析晶相关, 而管状包裹体与铂金析出、接种界面不稳定性和温度波动有关。本研究提出了消除坩埚下降法生长晶体中宏观缺陷的技术途径, 通过降低生长控制温度、缩短高温熔体保持时间和优选籽晶等措施, 可重复地生长光学质量良好、 $55\text{ mm} \times 55\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 的大尺寸 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体, 显著提升晶体的光学透过性能。

关键词: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体; 坩埚下降法; 宏观缺陷; 晶体生长

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Macroscopic Defects of Large $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Crystals Grown Using Vertical Bridgman Method

QI Xuejun¹, ZHANG Jian¹, CHEN Lei¹, WANG Shaohan¹, LI Xiang¹, DU Yong¹, CHEN Junfeng^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 2. Collaborative Innovation Center of IFSA, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: As a multifunctional opto-electro material, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal shows high-speed photorefractive response in visible range, excellent piezoelectric, acousto-optic, magneto-optic, optical rotation, and electro-optic properties, *etc.* Presently, Czochralski (Cz) method, which is commonly used to grow $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals, has several bottle-necks, such as high growth cost, irregular crystal boule shapes, low growth yield, poor optical quality in large crystals, and small effective crystal cross-sectional area. In this study, large $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals were firstly grown by using modified vertical Bridgman method in platinum crucibles and air atmosphere. Morphology, distribution, and constitutes of main macroscopic defects in as-grown $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals were investigated, and the formation process and causes of the

收稿日期: 2022-11-01; 收到修改稿日期: 2022-12-05; 网络出版日期: 2023-01-11

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA25030600); 国家自然科学基金(U1867211); 上海市“科技创新行动计划”重点项目(20511107402)

Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDA25030600); National Natural Science Foundation of China (U1867211); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (20511107402)

作者简介: 齐雪君(1969-), 女, 高级工程师. E-mail: qixuejun@mail.sic.ac.cn

QI Xuejun (1969-), female, senior engineer. E-mail: qixuejun@mail.sic.ac.cn

通信作者: 陈俊锋, 研究员. E-mail: jfchen@mail.sic.ac.cn

CHEN Junfeng, professor. E-mail: jfchen@mail.sic.ac.cn

main macroscopic defects during the crystal growth were studied. Dendrite and tubular inclusions are two types of main macroscopic defects existed in as-grown $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals. The formation of dendrite inclusions is closely related to the platinum corrosion, while the formation of tubular inclusions is associated with precipitation of platinum, a mismatch in the stacking of growth units due to instability of the seeding interface, and instability temperature field. Technical approaches to eliminate or reduce these two types of macroscopic defects during the growth using vertical Bridgman method were proposed. High optical quality, large $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals with sizes up to $55\text{ mm}\times 55\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ and significantly improved optical transmittance were grown reproducibly by reducing control temperature, decreasing period of melt preserved at high temperature, and selecting seed crystals with better quality.

Key words: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal; vertical Bridgman method; macroscopic defect; crystal growth

在 Bi_2O_3 - GeO_2 二元系统中, 存在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$ 摩尔比例为 2:3 的 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 相、6:1 的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 相和 1:3 的 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ 相; 尽管这些晶体都简称为 BGO, 但不同配比晶体的物理特性差异较大。 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 相是一种综合性能优异的无机闪烁体, 而与 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 同构异质的软铋矿结构的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体, 则是一种具有良好的压电、电光、声光、光折变、光电导、旋光和法拉第旋转等效应的多功能材料。该晶体为高对称性的体心立方结构和 $I23-T^3$ 空间群, 容易消除热膨胀系数各向异性的影响, 在波前放大、共轭和自共轭系统、自适应全息干涉、空间频率滤波器、光探测器、声表面波装置以及光寻址空间光调制器等领域有重要应用^[1-4]。

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体为一致熔融化合物, Ballman 于 1967 年最先采用提拉法进行生长, 经过多年发展, 逐步成为该晶体最常用的生长方法。目前, 采用提拉法, 人们已可以获取质量达 3.5 kg、长度达 200 mm 的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体^[1,4-7]。由于 Bi_2O_3 具有较高的饱和蒸汽压, 熔体易偏离初始的化学计量配比, 使得实际配比随着晶体生长而变化, 造成提拉法生长的晶体容易出现“生长芯”和“生长条纹”^[8]。另外, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体在生长时存在极强的各向异性, 会由于采用籽晶方向不同, 而呈现四方柱、八面柱等不规则生长外形^[9-10], 使得提拉法生长 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的合格率较低, 光学质量也有待提升, 低声学损耗和高光学均匀性的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体可用口径仍限制在 $\sim 2\text{ inch}$ ($1\text{ inch}=2.54\text{ cm}$)。

坩埚下降法具有生长设备简单、制备成本低等突出优势, 是一种规模化生长晶体的常用方法, 有望用于生长 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 和 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体。坩埚下降法可以通过设计坩埚形状, 获取外形规则、取材率高的晶体; 且可以采用密封坩埚, 有效抑制生长过程中熔体中 Bi_2O_3 的非化学计量比挥发, 有助于获取高质量的晶体。但遗憾的是, 国内外未见报

道采用坩埚下降法^[1,11-14]生长 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, 仅有异质同构的 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体坩埚下降法生长相关报道, 但晶锭直径仅为 35 mm^[11,14]。

本研究首次尝试采用改进的坩埚下降法和电阻加热方式, 在铂金坩埚中生长出 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体, 研究了生长晶体中存在的主要宏观缺陷, 揭示这些宏观缺陷的形成原因, 提出消除缺陷的工艺措施和方法; 通过优化生长工艺参数和优选高质量籽晶, 成功获取大尺寸、高光学质量的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体。

1 实验方法

1.1 晶体生长

采用 99.999% 纯度以上的 Bi_2O_3 和 GeO_2 作为晶体的生长初始原料, 按 6:1 的摩尔比称量 Bi_2O_3 和 GeO_2 , 充分混合、成形后装入圆形、锥形或方形铂金坩埚中, 并将铂金坩埚密封后置入自制的三温区、电阻加热多坩埚下降炉, 在空气气氛中进行晶体生长, 单炉次能高通量地获取 4~6 根圆柱形或方形 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶锭。

在本研究的初始阶段, 先通过设计合适坩埚结构, 进行自发淘汰生长获取小尺寸的晶锭, 而后再将该类小尺寸晶锭, 加工成籽晶进行籽晶接种生长, 并通过多次晶体生长实验迭代, 不断增大籽晶和晶体的尺寸。主要晶体生长工艺参数: 下降速率 0.2~0.6 mm/h, 温度梯度 30~50 °C/cm, 控温 950~1200 °C。

1.2 热重-差示扫描量热分析

采用耐驰 (Netzsch) STA 409C/CD 同步热分析仪进行热重-差示扫描量热分析 (Thermogravimetry-differential scanning calorimetry, TG-DSC), 升降温速率 10 °C/min, 测试温区为室温至 827 °C, 采用高纯氮气作为保护气氛, 氮气流量为 30 mL/min, 热分析坩埚为铂金坩埚, 测试所需的样品量为 70~80 mg。

1.3 物相分析

采用布鲁克(Bruker)D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,对晶体样品进行物相分析,测试条件为:光源 $\text{CuK}\alpha$,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,步长 $0.02^\circ/\text{step}$,扫描速率 0.12 s/step 。

1.4 缺陷形貌和成分分析

为更好地观测晶体中的宏观缺陷形态及分布,对生长的晶锭进行切割、研磨后抛光,在自然光和 532 nm 的绿色激光(50 mW)照射下,自然光和激光在通过缺陷后会发生散射,可以据此观察晶体宏观缺陷的形态和分布。

采用数显式测量显微镜(上海光学仪器五厂 15JE 型)观测晶体薄片的宏观缺陷。采用场发射扫描电子显微镜(FEI Magellan 400 型)观察晶体断面和抛光晶片的缺陷形貌,采用扫描电镜的能量色散谱(EDS)附件,分析宏观缺陷的成分。

1.5 光学透过分析

采用紫外-可见-近红外分光光度计(铂金埃尔默(Perkin Elmer)Lambda 950 型)测试晶体样品的光学透过谱,测试条件:狭缝宽度 1 nm,扫描步长 1 nm,扫描波长范围 200~1300 nm,样品光程 1 mm。

2 结果与讨论

2.1 晶体物相和热分析

将自发淘汰结晶得到的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体研磨成粉末,进行热重分析(Thermogravimetry analysis, TG)和差示扫描量热分析(Differential scanning calorimetry, DSC),结果如图 1(a)所示。从 DSC 曲线可以看出,升温过程中只存在峰值位于 934.2°C 的吸热峰,对应于 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的熔点;而降温过程中,存在峰值 770.3°C 的放热峰,对应于晶体的凝固点,熔点和凝固点差值较大(163.9°C),表明 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的自发结晶需要较大的过冷度。

除凝固点外,降温 DSC 曲线还存在三个峰值位于 575.4°C 、 560.4°C 和 515.4°C 的放热峰,这些放热峰可能与 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 相分解及分解生成的 Bi_2O_3 相变相关^[15-17],后续将结合高温 XRD 和热重等分析,确定它们所对应的机理。晶体的 X 射线粉末衍射分析结果如图 1(b)所示,通过与标准 JCPDS 卡片中的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 标准衍射图(PDF: 34-0096)比对,确认自发结晶得到的晶体为单一的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 相。

2.2 宏观缺陷观测与分析

在提拉法生长的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体中,常存在色带和色芯等宏观缺陷,采用坩埚下降法生长晶体

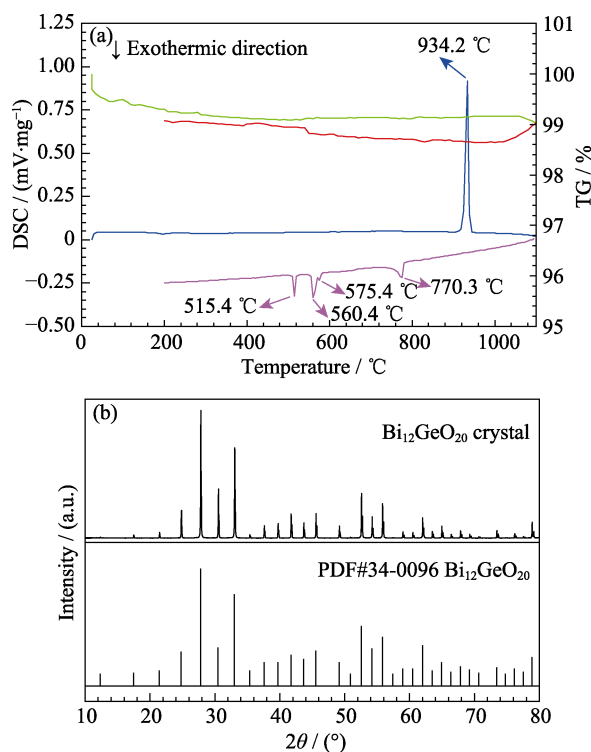


图 1 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的 TG-DSC 曲线(a)和 XRD 谱图(b)
Fig. 1 TG-DSC curves (a) and XRD patterns (b) of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal

(图 2(a))可以避免这些问题。根据包裹体所呈现的形态,可以将坩埚下降法生长的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的主要宏观缺陷分为枝蔓状包裹体和管状包裹体,如图 2 所示。其中,枝蔓状包裹体常出现在籽晶端靠近晶锭外表面位置(图 2(a~c)),呈放射状从晶体中心向外部延伸;而管状包裹体则分布在晶体内部,大致沿晶锭生长方向向尾端延伸(图 2(d~e))。这些宏观缺陷常导致晶体在生长或加工过程中开裂,并且严重影响晶体的光学质量和均匀性。

2.2.1 枝蔓状包裹体

将图 2(a)所示得到的晶锭,切割去除籽晶和尾料后进行两端面抛光。在自然光下,观测晶体中缺陷分布和形态。靠近籽晶部位表面,可见黑色包裹体(图 2(b, c))。将上述含有缺陷的晶体沿生长方向截取 3 mm 厚薄片抛光,采用 100 倍的光学显微镜观察晶体结构,结果如图 3 所示。在靠近籽晶端,延伸进入晶体内部的包裹体呈枝蔓状,形状由规则外形(如三角形、平行四边形、六边形等)组成,使得生长出的晶锭容易沿枝蔓尖端开裂。

采用 SEM 观察枝蔓状包裹体的形貌,在观测区域内,存在靠近表皮和延伸进入晶体内部的包裹体。如图 4(a),距表皮 271 μm 范围内,枝蔓状包裹体分布杂乱,在 271~641 μm 区域内缺陷略有减少,

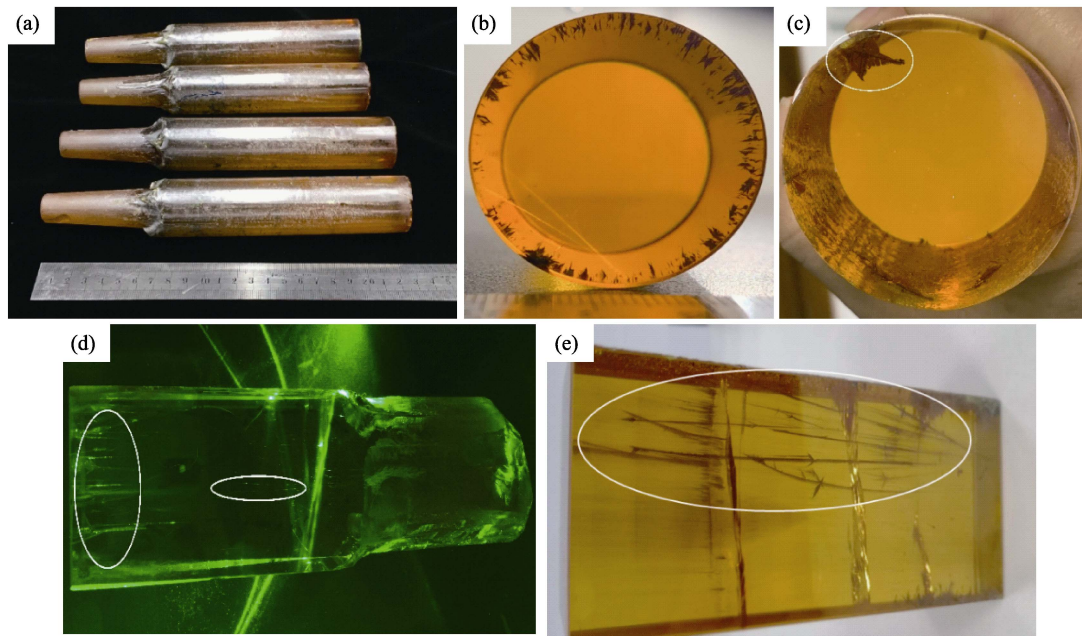


图 2 Bi₁₂GeO₂₀ 晶锭中的宏观缺陷

Fig. 2 Macroscopic defects in as-grown Bi₁₂GeO₂₀ crystal ingots

(a) As-grown Bi₁₂GeO₂₀ crystal ingots; (b, c) Dendritic inclusions; (d) Tubular scattering defects under the illumination of 532 nm laser light; (e) Tubular inclusions in polished crystals

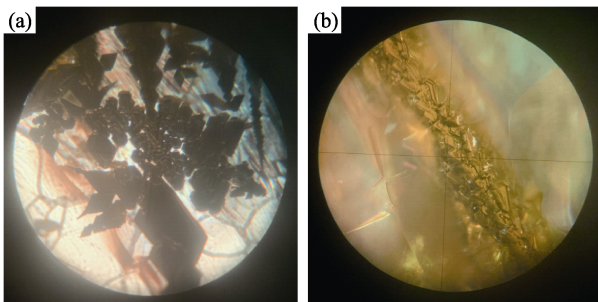


图 3 Bi₁₂GeO₂₀ 晶体中枝蔓状包裹体的光学显微镜(100×)照片

Fig. 3 Dendritic inclusions in Bi₁₂GeO₂₀ crystal observed by optical microscope(100×)

距表皮距离超过 641 μm, 靠近晶体中心部位, 则包裹体显著减少。杂乱区域(方框)缺陷的 EDS 能谱测试结果如图 4(b)和表 1 所示, 包裹体中含 Bi、Pt、少量 Ge 和 O 元素, 其中 Bi/Ge 原子比为 12.56, 略高于理论原子比(12.00), 也高于无包裹体区域的 Bi/Ge 原子比(11.66), 表皮处枝蔓状包裹体主要为 Pt 和 Bi。

沿开裂端面, 切入晶体中的枝蔓包裹体 SEM 照片如图 4(c, e)所示。包裹体呈枝蔓状, 主要由发育不完善的正三角形组成, EDS 能谱分析测试结果如图 4(d, f), 表明枝蔓中的三角形成份为 Pt。

图 5 为切入晶体中包裹体的枝蔓 EDS-Mapping 结果, 其中绿色元素为 Pt, 呈枝蔓状分布, 进一步

证实了包裹中的 Pt 枝蔓结构。在图 5(a)中, 白色方框内局部放大图(右上方的插图)显示该区域有点状 Pt 和 Ge 元素分布; 图 5(c)白色方框区域的局部放大图(插图)中, 也可观测到存在大量 Ge 元素。综上所述, 枝蔓状包裹体主要由 Pt 及其附近少量偏配比的含 Bi、Ge 氧化物组成。

殷之文等^[18]对闪烁用途的 Bi₄Ge₃O₁₂ 晶体中缺陷的研究提到, 坩埚中的 Pt 在熔体中有一定溶解度, 熔体对 Pt 坩埚有腐蚀作用。随着温度升高 Pt 不断进入熔体, 恒温后达到饱和平衡状态, 并详细解释了 Pt 析晶过程, 其溶解度 X_c 与温度 t 的关系(A、B、C 为常数)如下:

$$X_c = A + Bt + Ct^2 + \dots \quad (1)$$

Bi₁₂GeO₂₀ 晶体的熔点(934.2 °C)远低于 Bi₄Ge₃O₁₂ 晶体(1050 °C), 理论上 Pt 腐蚀应较轻微, 但本研究结合大量 Bi₄Ge₃O₁₂ 晶体实践表明, Bi₁₂GeO₂₀ 熔体对坩埚的腐蚀较 Bi₄Ge₃O₁₂ 熔体更为严重。Bi₄Ge₃O₁₂ 晶体生长过程中, 在籽晶熔化界面处含 Pt 包裹体以三角形、四边形和六边形的析晶独立存在^[19]; 而在 Bi₁₂GeO₂₀ 晶体中, 含 Pt 包裹体则以三角形、四边形和六边形等形状的晶粒相互混杂, 以枝蔓状态存在于籽晶熔化界面的上部, 其形成与组份过冷所致的固-液界面失稳有关; 根据公式(2)^[20]:

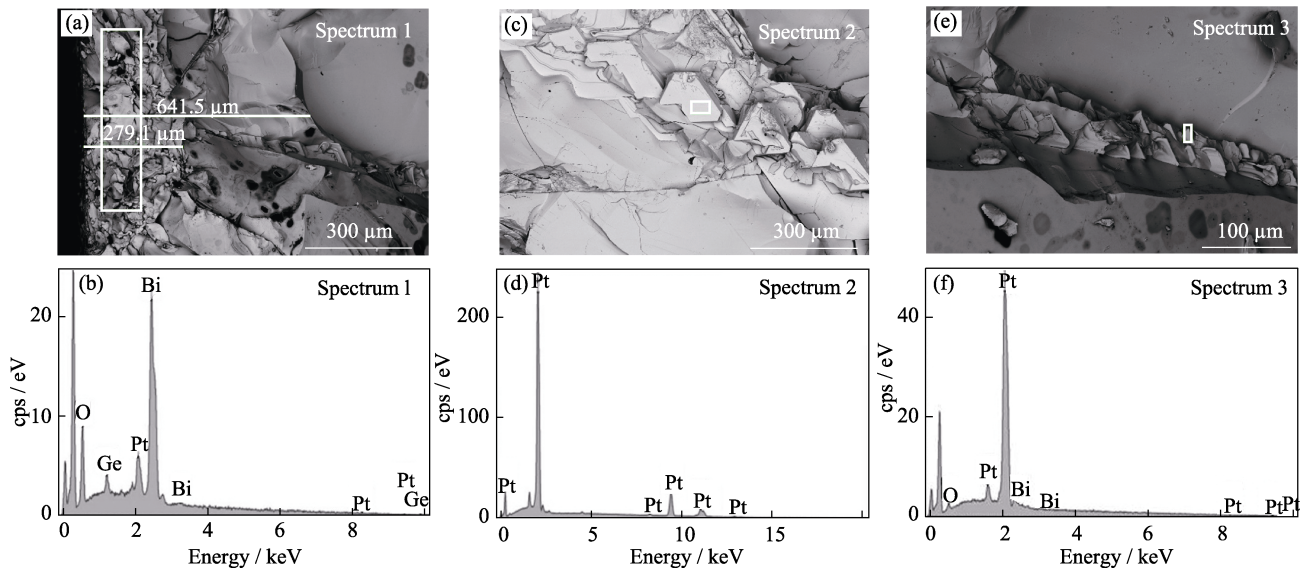


图 4 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体中枝蔓包裹体的 SEM 形貌(a, c, e)和 EDS 图谱(b, d, f)

Fig. 4 SEM images (a, c, e) and EDS spectra (b, d, f) of dendritic inclusions in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals

表 1 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体中枝蔓包裹体的 SEM-EDS 成分分析结果(原子分数)

Table 1 SEM-EDS composition analysis results of dendritic inclusions in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal (in atomic)

Spectrum	Pt/%	Bi/%	Ge/%	O/%	Bi/Ge
1	6.85	39.57	3.15	50.43	12.56
2	100.0	0	0	0	-
3	88.20	2.08	0	9.72	-
Matrix	0	36.27	3.11	60.62	11.66

* The matrix is the area without inclusion in the crystal

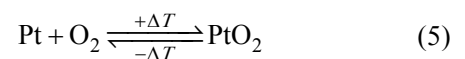
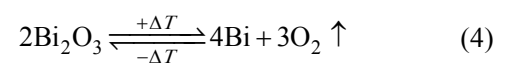
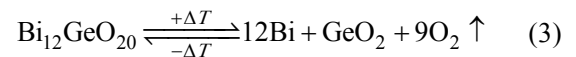
$$\frac{G}{v} < mC_{\infty} \left(\frac{1}{\kappa} - 1 \right) \frac{1}{D} \quad (2)$$

式中, G 为温度梯度, m 为界面斜率, C_{∞} 为熔体中溶质浓度, κ 为界面平衡分凝系数, v 为下降速度, D 为扩散系数。当机械下降和实际晶体生长速率一致, G/v 比值保持恒定情况下, 不等式右边数值较大, 可以认为 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 熔体中 Pt 的 C_{∞} 浓度可能更高, 高浓度的 Pt 意味着熔体铂金侵蚀更为严重。

由此, 本研究中 Bi_2O_3 - GeO_2 体系熔体中 Pt 的溶解度与温度相关, 也与 Bi_2O_3 成份含量密切相关。该推测也得到了其它文献的支持。Borisov 等^[21-24]的研究表明, 随着 Bi_2O_3 含量增加, Pt 的溶解量增大。尽管 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的熔点比 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 更低, 但由于 Bi_2O_3 占比更高, 熔体对 Pt 溶解量也更大。关于 Pt 的溶解机理, Tananaev 等^[1]认为分为以下三个步骤: Pt 氧化膜形成, 氧化膜溶解和溶解产物在界面扩散。且 Pt 溶解遵循电化学过程, 溶解是放热反应, 随着温度的升高, 溶解度降低。氧化膜的具体成份

和温度相关, 如在 997 °C 时氧化膜成份有 PtO、 Pt_3O_4 、 PtO_2 , 在 1197 °C 以上主要成份为 PtO 和少量 Bi_2PtO_4 。本研究中, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体生长过程中的坍塌渗漏多发生于籽晶熔化界面附近(如图 6(a)所示), 方框内为漏料部位, 该部位的熔体正处于最低温度区。而在接近籽晶的侧表面(图 6(b)中方框部位)的晶锭未发生坍塌渗漏, 在光学显微镜下也可以观察到 Pt 析出物, 插图是该部位的腐蚀斑点在光学显微镜下放大 100 倍的照片。晶体生长的全程监测的和正交实验结果表明, 提高晶体生长温度或延长非生长阶段的保温时间, 坍塌漏料的几率反而增大。这与下降法生长晶体熔体对流较弱有关, 提拉法中籽晶旋转产生的强制对流使得溶解产物可以快速扩散, 而下降法无强制对流, 熔体温度对坍塌腐蚀起决定作用。

在坍塌下降法晶体生长过程中, 熔体处于近封闭和非富氧气氛下, Bi 离子在高温环境下价态会降低, 从而放出氧气^[17,25], 过程如式(3, 4)所示, 氧气产生可能促进式(5)Pt 类氧化膜形成; 随着熔体下降, 温度不断降低, Pt 氧化物分解成 Pt 和氧气, 促进了 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 稳定形成, 此可逆过程解释了生长 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体时 Pt 的溶解和析出过程。



当熔体温度迅速降低时, 熔体中的 Pt 会因过饱和而析晶。Pt 的密度(21 g/cm^3)远大于熔体, 它会

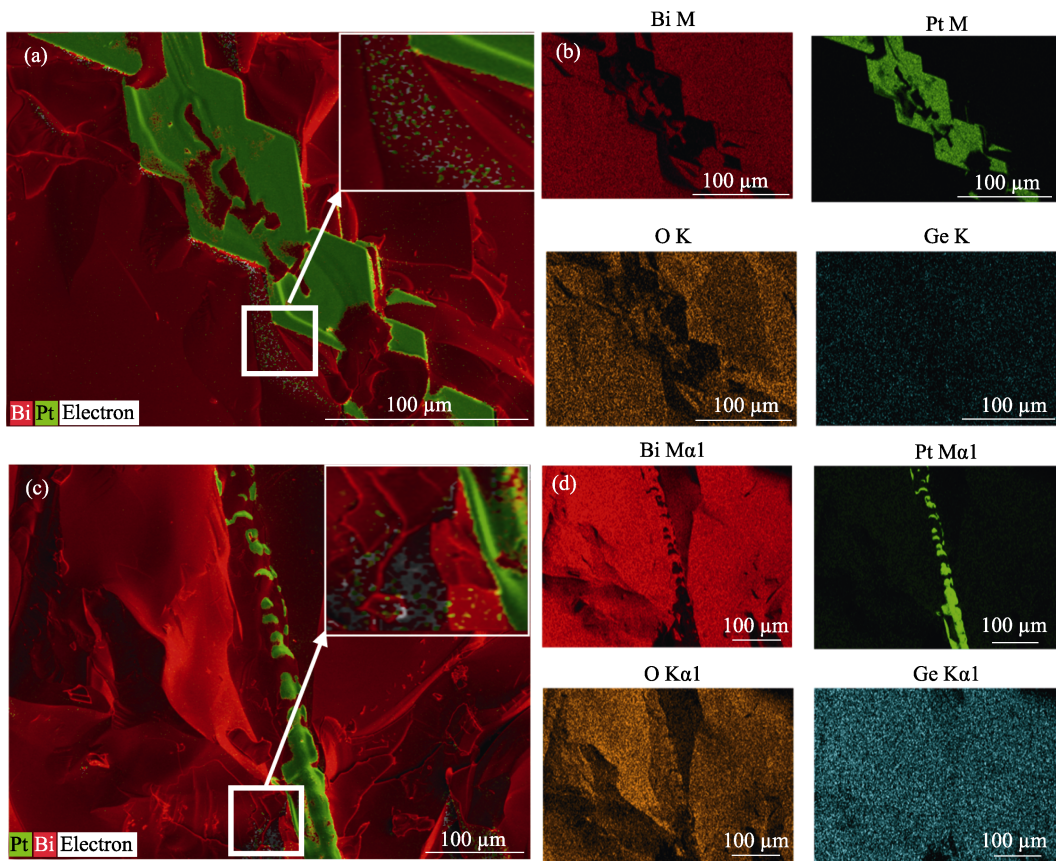


图 5 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体中枝蔓包裹体的 SEM-EDS 元素分布图

Fig. 5 Elemental mappings of the dendritic inclusions in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal at the microstructural level by scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)
(a, c) Mappings of Bi, Pt, O, Ge; (b, d) Respective mappings of Bi, Pt, O, Ge

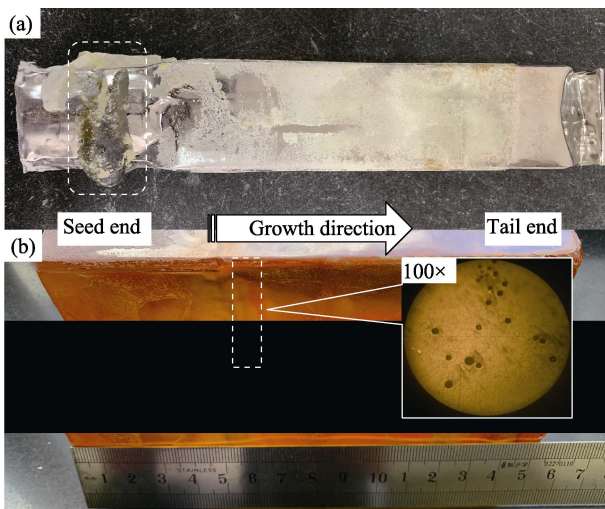


图 6 典型 Pt 坩埚渗漏(a)和晶锭中 Pt 析晶(b)的照片
Fig. 6 Typical photos for the leakage of Pt crucibles (a) and Pt deposition (b) in as-grown crystal boules

在重力作用下沉积至熔体底部固-液界面; 当固-液界面为凸形时, Pt 析晶会因排杂作用向熔体侧面移动, 最终聚集于晶锭边缘。依据负离子配位多面体理论^[26], 负离子配位多面体相互联结时以顶角相联

时稳定性最高, 以棱相连次之, 以面相连稳定性最差。Pt 为立方面心结构, 因此, Pt 包裹体的枝蔓多以三角、四边形形态以顶角相连形成枝蔓状并生长, 如图 3、图 4(c, e)所示。由于 Pt 与 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的热膨胀系数不同^[27-28], 降温过程中晶锭易产生内应力, 从而发生开裂。

综合以上实验结果分析, 枝蔓状包裹体的形成是由熔体中铂金含量过高造成, 消除或减少 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体中枝蔓包裹体的关键是降低熔体中的 Pt 实际浓度, 可以适当缩短熔体高温段时间, 并尽可能降低熔体的温度。

2.2.2 管状包裹体

晶体中的管状包裹体, 常起源于籽晶内部或籽晶熔化界面, 沿生长方向向晶锭尾部延伸, 如图 2(d, e)所示。当管状截面较大时, 内部管壁附有杂质, 略显黑色, 见图 2(e); 当管状截面较小时, 缺陷在显微镜下显示为针状, 内壁几乎无杂质, 见图 2(d)。管状包裹体形成与固-液界面的杂质含量、接种工艺和晶体结构密切相关。

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体结构^[29-31]由 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 四面体, 七

配位的 Bi 配位体组成。根据负离子配位多面体理论^[32], 七配位的 Bi 配位体是一种畸变的 $[\text{BiO}_6]^{9-}$ 八面体, 共价键组成的 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 稳定性远大于由离子键构成的畸变的 $[\text{BiO}_6]^{9-}$ 八面体, 暴露的各面族主要与 $[\text{Ge-O}_4]^{4-}$ 四面体的结晶方位相关; $[\text{Ge-O}_4]^{4-}$ 四面体每个顶角与 3 个 $[\text{BiO}_6]^{9-}$ 八面体相连, 构成 $[\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{36}]^{32-}$ 的生长基元。熔体过冷维度增大, 在界面不稳定时, 键链较弱的方位易产生生长基元叠合失配, 从而诱发宏观生长缺陷。

在籽晶接种生长时, Pt 杂质容易导致维度大增的生长基元在链接较弱的方向叠合失配, 籽晶熔化界面附近常有较多 Pt 析出, 导致 Pt 杂质沉入生长界面凹陷处。杂质颗粒与生长基元尺度存在差异, 使生长基元叠合失配: 生长基元维度越大, 失配导致的缺陷越严重。例如, 晶体在接种前, 保温时间过长或熔体温度过高, 导致熔体中溶解 Pt 含量过高; 接种时降温过快会产生宏观缺陷。同时, 晶体生长过程的排杂效应使该缺陷方向上的 Pt 浓度进一步增加, 诱发缺陷沿生长方向延伸。生长基元在叠合失配过程中产生的空位在冷却过程中发生坍塌, 也容易产生线缺陷, 甚至面缺陷; 当线缺陷与晶体生长方向一致时, 容易在沿生长方向延伸, 从而产生管状缺陷。

因此, 在籽晶接种前, 适当缩短熔体的保温时间, 降低熔体温度, 有助于减少籽晶熔化界面析出的 Pt, 消除或减少管状包裹体; 通过控制籽晶熔化过程, 保持稳定的接种界面, 避免过程中的剧烈温度波动, 也有助于降低晶体缺陷产生几率。

此外, 含有管状包裹体的晶体生长尾料表面, 更易呈现如图 7 所示的枝蔓状显露形态, 这与部分管状缺陷暴露有关, 与其本身晶体结构特点相对应,

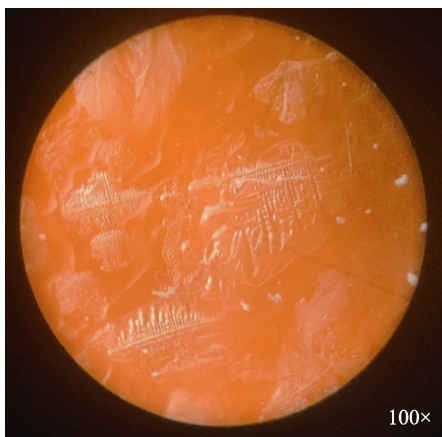


图 7 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶锭尾端的光学显微镜照片
Fig. 7 Optical morphology of as-grown $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal boule on the tail end

表明晶体中沿生长方向延伸的管状包裹体多为位错线所致。

2.3 晶体生长工艺改进

通过对上述坩埚下降法 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体主要宏观缺陷的形成过程及其成因分析, 本研究调整了晶体的生长工艺参数, 包括降低晶体生长控制温度、缩短熔体在高温区保温时间、调整接种工艺以及优选籽晶, 成功批量生长出 $55\text{ mm}\times 55\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 的大尺寸 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体。改进工艺制备的晶体(图 8(b))相较改进前(图 8(a))有更高的光学质量, 1 mm 光程晶体透过率达到 $70\% @ 1053\text{ nm}$ (图 9), 改进后晶体的光学透过率(图 9)显著提升。

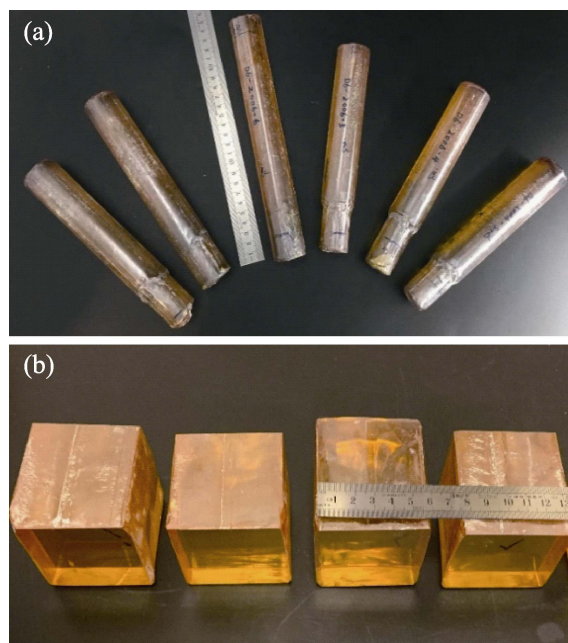


图 8 $\phi 35\text{ mm}$ (a)和 $55\text{ mm}\times 55\text{ mm}$ (b)截面的 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶锭的照片

Fig. 8 Pictures of as-grown $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystal boules with cross-sections of $\phi 35\text{ mm}$ (a), and $55\text{ mm}\times 55\text{ mm}$ (b)

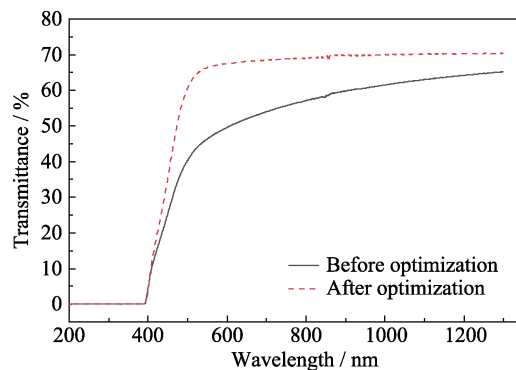


图 9 工艺改进前后生长 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 晶体的光学透过谱图
Fig. 9 Transmittance spectra of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals grown before and after growth parameters optimization
Light path: 1 mm

3 结论

本研究围绕坩埚下降法生长 Bi₁₂GeO₂₀ 晶体的宏观缺陷展开, 探索了坩埚下降法生长 Bi₁₂GeO₂₀ 晶体中宏观缺陷的形态、分布和成分, 提出了消除或减少宏观缺陷的技术路径, 主要结果和结论如下:

1) 在铂金坩埚和空气气氛中, 采用坩埚下降法生长大尺寸 Bi₁₂GeO₂₀ 晶体具有可行性; 生长的 Bi₁₂GeO₂₀ 晶体主要存在枝蔓状包裹体和管状包裹体两类宏观缺陷。

2) 枝蔓状包裹体的产生与晶体生长过程较严重的 Pt 腐蚀相关, 控制晶体生长过程中的 Pt 溶解量, 如降低晶体生长控制温度, 缩短熔体高温区的保温时间, 能有效减少枝蔓包裹体产生。

3) 管状包裹体的产生则与籽晶熔化时的温场波动、Pt 析出和固-液界面失稳有关, 保持接种过程的温场稳定、减少铂金熔蚀是消除或减少管状包裹体产生有效途径。

4) 通过降低生长控制温度、缩短熔体高温区保温时间和优选籽晶等措施, 可重复生长出无明显宏观缺陷、净尺寸达 55 mm×55 mm×80 mm 的大尺寸 Bi₁₂GeO₂₀ 晶体。

致谢

感谢李文朋、刘光煜、赵鹏、陆裕贵、孙世允等在原料配制、晶体生长和加工等工作中给予的无私帮助, 也感谢李赞和倪海洪高级工程师在实验中的有益讨论和指导。

参考文献:

- [1] SKORIKOV V M, KARGIN Y F, EGORYSHEVA A V, *et al.* Growth of sillenite-structure single crystals. *Inorganic Materials*, 2005, **41**: S24.
- [2] DELICE S, ISIK M, GASANLY N M, *et al.* Structural and temperature-tuned optical characteristics of Bi₁₂GeO₂₀ sillenite crystals. *Chinese Journal of Physics*, 2020, **66**: 422.
- [3] ISIK M, SURUCU G, GENCER A, *et al.* First principles study of Bi₁₂GeO₂₀: electronic, optical and thermodynamic characterizations. *Materials Today Communications*, 2021, **27**: 102299.
- [4] LAZAREVIC Z Z, MIHAJLOVIC, *et al.* Determination of magneto-optical quality and refractive index of bismuth germanium oxide single crystals grown by Czochralski technique. *Optical Materials*, 2012, **34**: 1849.
- [5] BERMÚDEZ V, BUDENKOVA O N, YUFEREV V S, *et al.* Effect of the shouldering angle on the shape of the solid-liquid interface and temperature fields in sillenite-type crystals growth. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **279**(1/2): 82.
- [6] WANG X, PANG C, HU S. Growth of large Bi₁₂GeO₂₀ crystals with plano-interfaces. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 1984(1): 24.
- [7] SHLEGEL V N, PANTSURKIN D S. Growth of Bi₁₂Ge₂₀ and Bi₁₂SiO₂₀ crystals by the low-thermal gradient Czochralski technique. *Crystallography Reports*, 2011, **56**(2): 339.

- [8] SANTOS M T, ARIZMENDI L, BRAVO D, *et al.* Analysis of the core in Bi₁₂SiO₂₀ and Bi₁₂GeO₂₀ crystals grown by the Czochralski method. *Materials Research Bulletin*, 1996, **31**(4): 389.
- [9] LI M, QIANG L, XU Y, *et al.* Growth and properties of Bi₁₂GeO₂₀ crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 1992, **21**(4): 349.
- [10] BUDENKOVA O N, VASILIEV M G, SHLEGEL V N, *et al.* Comparative analysis of the heat transfer processes during growth of Bi₁₂GeO₂₀ and Bi₄Ge₃O₁₂ crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique. *Crystallography Reports*, 2005, **50**(1): S100.
- [11] ZHANG Y, LIU Y, JIANG W, *et al.* Vertical Bridgman growth of Bi₁₂SiO₂₀ crystal with axial vibration. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**: 5432.
- [12] UEDA T, HIGUCHI M, KODAIRA K. Growth of Bi₁₂GeO₂₀ single crystals by the pulling-down method with a continuous powder feed system. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2001, **109**(7): 627.
- [13] XU X W, LIAO J Y, SHEN B F, *et al.* Bi₁₂SiO₂₀ single-crystal growth by the Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*, 1993, **133**(3/4): 267.
- [14] ZHANG A, XU J, FAN S. Bridgman growth and platinum-related defects of Bi₁₂SiO₂₀ crystals. *Chemical Research*, 2004, **15**(3): 5.
- [15] CORSMIT G, VAN DRIEL M A, ELSENAAR R J, *et al.* Thermal analysis of bismuth germanate compounds. *Journal of Crystal Growth*, 1986, **75**(3): 551.
- [16] KAPLUN A B, MESHALKIN A B. Stable and metastable phase equilibrium in system Bi₂O₃-GeO₂. *Journal of Crystal Growth*, 1996, **167**(1/2): 171.
- [17] COYA C, FIERRO J, ZALDO C. Thermal reduction of sillenite and eulite single crystals. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 1997, **58**(9): 1461.
- [18] YIN Z W, XUE Z L, HU G Q, *et al.* Studies on the macro-defects in BGO single crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 1991, **6**(4): 391.
- [19] YAO D, QI X, SONG G, *et al.* Defects and performances of Bi₄Ge₃O₁₂ crystal-(1) defects and its formation. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, **33**(6): 940.
- [20] JACKSON K A. Constitutional supercooling surface roughening. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **264**(4): 519.
- [21] BORISOV A, DANYUSHEVSKY L. The effect of silica contents on Pd, Pt and Rh solubilities in silicate melts: an experimental study. *European Journal of Mineralogy*, 2011, **23**(3): 355.
- [22] SANZ O, HARO-PONIATOWSKI E, GONZALO J, *et al.* Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(8): 761.
- [23] DENISOV V M, PODKOPAEV O I, DENISOVA L T, *et al.* Contact interaction of the Bi₁₂GeO₂₀, Bi₁₂SiO₂₀, and Bi₄Ge₃O₁₂ melts with noble metals. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, **2014**(2): 97.
- [24] DENISOVA L T, PASTUKHOV E A, ISTOMIN S A, *et al.* Wetting of noble metals by Bi₂O₃-based melts. *Russian Metallurgy Metally C/c of Izvestia Akademiia Nauk Sssr Metally*, 2014, **2014**(8): 647.
- [25] YUAN L Y, NI H H, CHEN J F, *et al.* Experimental verification of vacancy defects and their vital role on reddish Bi₄Ge₃O₁₂ single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2022, **61**(SB): SB1017.
- [26] ZHONG W, LUO H, CAO H, *et al.* Formation of dendrite growth related with the growth units of anion coordination polyhedra. *Journal of Synthetic Crystals*, 2002, **31**(3): 5.
- [27] NIE Y Z, XIE Y Q, PENG H J, *et al.* *Ab initio* thermodynamics of metals: Pt and Ru. *Physica B-Condensed Matter*, 2007, **395**(1/2): 121.
- [28] HU Z, LV G, WANG X. Study of [100] orientation bismuth germanate single crystals for electroacoustics. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 1979(3): 14.
- [29] ABRAHAMS S C, JAMIESON P B, BERNSTEIN J L. Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide Bi₁₂GeO₂₀. *The Journal of Chemical Physics*, 1967, **47**(10): 4034.
- [30] MOSQUERA E, KATIYAR R S, MARIN C. Vibrational study of the liquid structure of molten bismuth germanate (Bi₁₂GeO₂₀). *Vibrational Spectroscopy*, 2019, **100**: 191.
- [31] SERGIO A S, FARIAS J B L M. Bonding and electronic structure of sillenites. *Chemical Physics Letters*, 2012, **533**: 4.
- [32] ZHONG W, HUA S. Crystal habits of bismuth silicon oxide and their growth forms. *Journal of the Chinese Ceramics Society*, 1995, **23**(2): 201.