

三硼酸锂晶体中负晶的观察*

唐鼎元 林 翔 赵庆兰 曾文荣 谭奇光 毛宏伟

中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002

仲维卓 华素坤

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800

1993 年 1 月 11 日收到; 1993 年 3 月 3 日收到修改稿

采用光学显微镜、X 射线形貌术以及激光散射层析等方法, 对新型非线性光学材料三硼酸锂晶体中的一种特殊的包裹体——负晶进行观测和研究, 揭示了它的本质和组成, 探讨了它的形成机理.

PACC: 6170Q; 6150C

一、引 言

三硼酸锂 LiB_3O_5 (简称 LBO) 是一种已被广泛应用的新型紫外倍频晶体. 与 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) 晶体相比, 除了有效倍频系数相当外, 它还具有更深的紫外透光波段 (160nm—2.6 μm), 更高的光损伤阈值 (25GW/cm², 1.06 μm , 0.1ns) 以及大得多的接收角, 并且晶体完全不潮解. LBO 晶体的另一个特点是该晶体可通过温度调节实现非临界相位匹配, 所以它是一种应用前景十分广阔的新的倍频晶体^[1,2]. 目前已在高功率 Nd:YAG 激光器的二、三倍频上得到应用.

LBO 的晶体结构属正交晶系, 其空间群为 P_{na2_1} , 单胞参数 $a=0.84473\text{ nm}$, $b=0.73788\text{ nm}$ 和 $c=0.51395$ ^[3]. LBO 是一个非一致熔化的化合物, 它在 834℃ 以上分解, 所以必须采用助熔剂法生长. 与 BBO 相比, LBO 晶体比较容易得到无包裹、低位错的高质量的单晶^[4]. 但是, 当生长条件不适宜时, 也会产生诸如包裹体等缺陷. 本文主要报道我们在 LBO 晶体生长中发现的一种不常见的包裹体——负晶, 并用普通和高温光学显微镜、X 射线形貌术以及激光散射层析等方法所进行的观察研究, 揭示了它的本质和组成, 讨论了它的形成机理.

二、晶体生长

LBO 晶体是用熔盐籽晶法生长, 采用了与先前报道的生长 BBO 晶体同样的装置^[5]. 根据相图^[6], 在我们的实验中选择了 $\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 4\text{ mol}$ 的组分配比, 其中过量的

* 国家攀登计划项目资助的课题.

B_2O_3 作为助熔剂. 简单的实验过程如下:按上述配比称量 Li_2CO_3 和 H_3BO_3 , 并研磨混合均匀后, 置入直径和高度均为 80mm 的铂坩埚中, 并在马福炉中加热至 $1000^\circ C$ 以上熔化, 并保持 4—6h 以使 CO_2 分解完全, 然后移入生长炉重新升温. 采用籽晶尝试法测定其生长溶液的饱和温度, 然后在高于饱和温度 2 至 $3^\circ C$ 下籽晶使其微熔, 随后以适宜的降温程序使生长温度逐渐从 $820^\circ C$ 左右降至 $790^\circ C$. 通常的降温速率为 $0.5—1.0^\circ C/d$. 生长结束后, 将晶体拉离液面进行退火.

三、晶体缺陷的实验观察

1. 光学显微镜观察

首先用普通光学显微镜观察了 LBO 晶体中的缺陷, 发现有一种很有规则形状和取向排列的包裹体. 观察的样品为 a 轴方向生长的晶体的中心部位, 并平行于 a, b, c 轴切割的尺度为 $10mm \times 10mm \times 8mm$ 的长方体. 图 1 为包裹体的显微照片. 图 2(a)—(c) 分别为从 a, b, c 三个方向观察的放大照片. 从图 2 可见, 这些包裹体具有规则多面体外形, 并有规律的排布在 (110) 面上, 同时, 每一个包裹体内都带有一个气泡状物. 包裹体的尺寸从几十微米到数百微米不等.

2. X 射线形貌观察

在光学显微镜观察的基础上, 我们进行了 X 射线形貌观察. 在上述晶体样品上切取一 (110) 薄晶片, 经细金刚砂水磨后, 在 CS-2 化学抛光剂中进行抛光和控制减薄, 最终获得无任何表面机械损伤厚度为 1.7mm 的样品用于 X 射线投影形貌检测. 图 3(a) 和 (b) 分别为样品中包裹体的显微照片和对应的 (002) 反射的 X 射线投影形貌衬度花样.

3. 激光散射层析法观察

激光散射层析法观察装置在以前的文献中已详细报道^[7]. 在本观察中, 使用了 He-Ne 和 YAG 激光源. 图 4 为在激光照射下拍摄的显微照片. 从照片可以看到, 在包裹体与主晶体的交界处以及气泡状物处有较强烈的光散射.

四、结果与讨论

1. 包裹体的本质

根据包裹体与 LBO 晶体的结晶学特性密切相关的外形与取向, 我们认为它实质上是一种负晶. 文献[8]曾经报道了在助熔剂法生长的 Nd:YAG 晶体中的负晶的生长机理. 该文作者认为在 YAG 晶体中所观察到的负晶实质上是粘附在生长界面上的一些细小的微晶. 在 LBO 晶体生长过程中, 由于生长溶液的粘度大, 容易造成因溶液不均匀或在较大的过饱和度下而自发形成一些新的微小的晶粒, 这在实际晶体生长中是常见的. 但是我们认为如果这些包裹体是粘附在生长界面上的微晶, 则不可能有如此规则的排列. 正如我们在有些 LBO 晶体中所观察的结果一样, 一些微晶包裹体的排列是无规则的, 见图 5. 为了揭示包裹体的本质, 有两个问题要弄清楚, 一是包裹体是实心的还是空心的; 二是它的成分

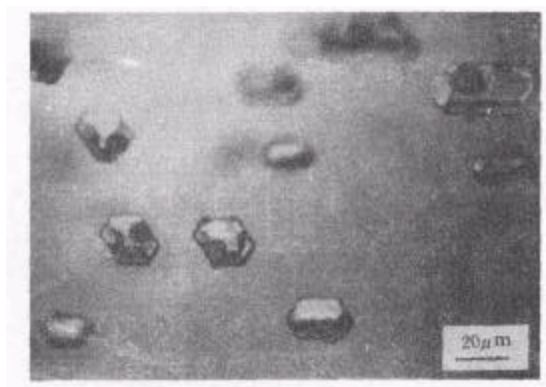
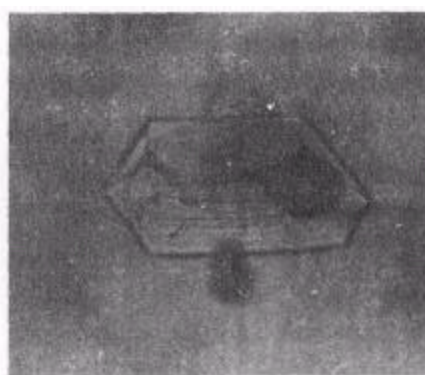
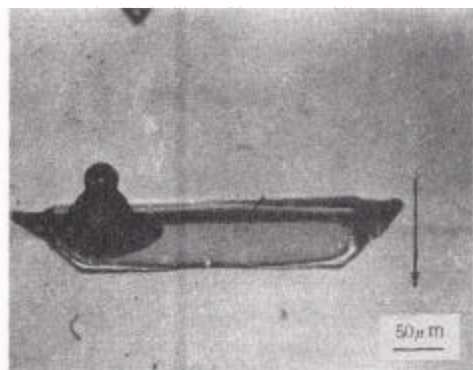


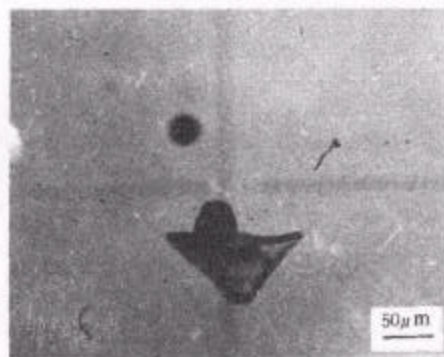
图 1 LBO 晶体中负晶的显微照片



(a)沿 a 轴观察

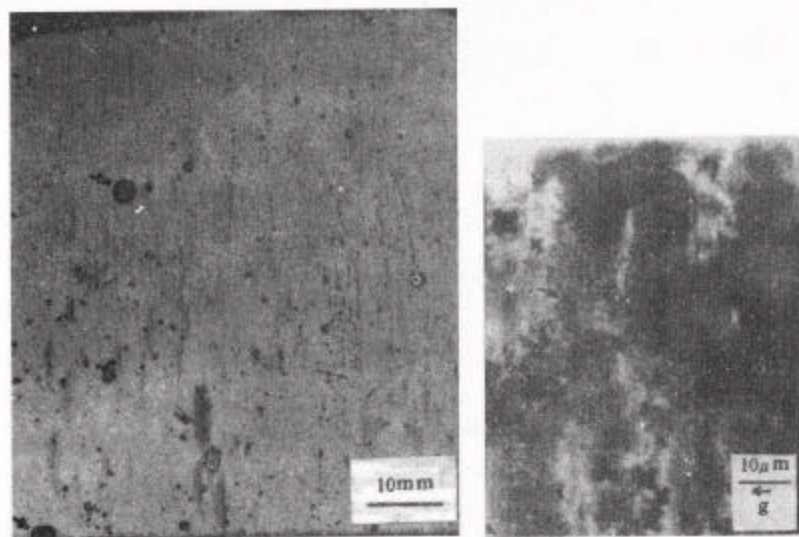


(b)沿 b 轴观察



(c)沿 c 轴观察

图 2 LBO 晶体中负晶的放大观察 箭头表示生长方向



(a) 光学照片

(b) (002) 反射, MoK α 辐射

图 3 LBO 晶体中负晶的显微照片和对应的 X 射线形貌图

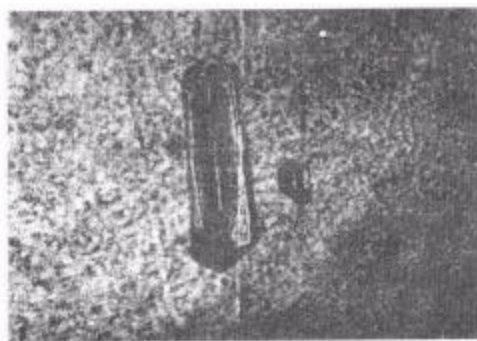


图 4 LBO 晶体中负晶的激光散射层析图

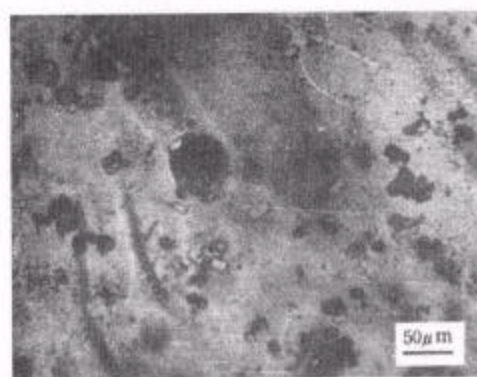


图 5 LBO 晶体中的微晶包裹体

是晶体还是玻璃体. 对于第一个问题,基本上可以从激光散射层析法观察以及 X 射线形貌观察的结果推断它是实心的. 我们知道,只有当激光照射到折射率差异大的地方才会产生较强的光散射. 从图 4 所见到的仅仅是气泡状物和包裹体的边缘有较强的光散射. X 射线形貌观察也表明了同样的结果. 在 LBO 单晶中,包裹物周围的应力场具有各种特征形态,对我们所观察到的这些有规则的包裹体都在(002)上呈四叶花瓣衬度. 在同样情况下,对于那些球形气泡如(002)近左下角或近中上部左侧两个最大的气泡(图 3 中箭头所示),其周围只出现轻微的点阵畸变造成微弱的应力场,所以在 X 射线形貌图上表现出不同的衬度. 为了弄清第二个问题,我们曾切取厚度约为 1mm 的薄晶片在正交偏光显微镜下观察,发现它们与基体并无明显差别. 原因可能是由于样品太厚,并且由生长溶液固化形成的硼酸盐玻璃的折射率与晶体相差无几,因此,由包裹体产生的折射率不大的变化被基体掩盖了. 为此,根据由母液形成的玻璃体与晶体的熔化温度的差异(约 100℃)设计了一个新的实验,即将晶体样品逐渐加热并通过显微镜观察其包裹体的变化,发现当晶体加热到 750℃左右时,原来处在包裹物下端的气泡状物突然快速地上升到包裹物的上端. 这个实验事实充分表明,包裹体并非晶体而确实是一种包藏在晶体中的母液. 生长 LBO 晶体所采用的溶液由于有一个高的 B_2O_3 含量,因此,生长溶液即使在较慢的冷却速度下也很容易形成透明的玻璃体. 这种玻璃体的熔化温度比晶体低得多,因此当温度再升高时,就从固态转变为液态,此时原来处在下端的气泡状物由于浮力而上升到上端.

2. 负晶的生长机理

从包裹体实质上是一种母液包裹这一点来看,在 LBO 晶体中所观察到的这类负晶的形成机理与母液包裹的形成机理有密切的关系. 对于母液包裹的形成机理,前人已作过大量研究,大致可归纳为以下几种途径:一种是由于界面的稳定性被破坏所造成的. 在晶体生长过程中,由于较大的温度波动或组分过冷都会影响甚至破坏生长界面的稳定性. 组分过冷造成胞状生长,致使母液塌陷在胞状界面上的沟槽内而造成包裹. 另一种情况是生长界面虽然是稳定的,但由于层状生长时台阶各个部位的营养基供应的差异而造成宏观台阶的积集进而形成悬挂台阶,高的过饱和度下这种现象更明显,当这种悬挂台阶越过时,将使母液塌陷在其中而留下一个与生长界面平行的扁平状的包裹体^[9]. 形成母液包裹的另一种说法是由杂质引起的. 当一个固态的杂质停留在生长界面上时,由于它阻碍了生长层的推进而造成一个凹陷,随着进一步的生长,这种凹陷变成了带有一定母液包裹的负晶^[10].

负晶形成的先决条件是母液包裹,但并不是说所有的母液包裹都能形成负晶. LBO 晶体生长的实验也表明了这一点,大多数情况下观察到的 LBO 晶体中的包裹体是无规则形态的,具有负晶结构的包裹体只在少数情况下呈现. 根据以上分析,可以认为在 LBO 晶体中的负晶是由于较大的温度波动或者杂质的富集而引起的组分过冷或台阶悬挂等原因造成了母液包裹. 这种具有较大过冷状态的母液,随着晶体生长过程中缓慢降温而继续向晶体外壁析晶,实际上表现为一种内向生长. 由于这种内向生长也受周围晶体结构所制约,而形成具有一定的结晶方位与形状 of 负晶. 当析晶停止时,就留下了剩余的凝固成玻璃态的母液,以及因固液密度差而产生的空腔.

负晶也已在人工水晶^[11]、锗酸铋^[12]、氟化钡^[13]和低温相偏硼酸钡^[14]等晶体中发现.

负晶的形成及所表现的特征是与晶体本身的结构以及生长过程的物理、化学条件和生长机制等密切相关,因此负晶的研究具有重要的学术意义和实际的应用价值。

- [1] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li and S. Lin, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**(1989), 616.
- [2] S. Lin, Z. Sun, B. Wu and C. Chen, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 634.
- [3] H. Konig and A. Hoppe, *Z. Allorg. Allg. Chem.*, **439**(1978), 71.
- [4] 赵庆兰、黄依森、唐鼎元, *物理学报*, **41**(1992), 272.
- [5] 唐鼎元、林斯太等, *人工晶体学报*, **19**(1990), 21.
- [6] B. S. R. Sastry and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(1958), 7.
- [7] Jianguo Hou, Qiguang Tan, Qinlan Zhao, Baichang Wu and Chuangtian Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 1.
- [8] I. Shindo, *J. Cryst. Growth*, **51**(1981), 573.
- [9] A. A. Chernov, *Modern Crystallography ■ Crystal Growth* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984), p. 247.
- [10] E. Roedder, *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1967).
- [11] 仲维卓等著, *人工水晶* (北京, 科学出版社, 1983), 第 292 页.
- [12] 华素坤、仲维卓, *人工晶体*, **15**(1986), 245.
- [13] 华素坤、仲维卓, *人工晶体学报*, **21**(1992), 131.
- [14] 洪慧聪、路治平、赵天德、华素坤、仲维卓, *人工晶体学报*, **21**(1992), 388.

OBSERVATION OF NEGATIVE CRYSTALS IN LITHIUM TRIBORATE SINGLE CRYSTALS

TANG DING-YUAN LIN XIANG ZHAO QING-LAN ZENG WEN-RONG

TAN QI-GUANG MAO HONG-WEI

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002

ZHONG WEI-ZHUO HUA SU-KUN

Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 201800

(Received 11 January 1993; revised manuscript received 3 March 1993)

ABSTRACT

A novel type of inclusion——negative crystal in lithium triborate (LBO) crystals, which is an important new nonlinear optical material, has been observed and investigated by optical microscope, X-ray topography and light scattering topograph. Theirs compositions and nature are made clear and the growth mechanism are also discussed.

PACC: 6170Q; 6150C