

科学论文

掺钕钇铝石榴石单晶的位错研究*

中国科学院上海光学精密机械研究所晶体检验组

提 要

在采用引上法工艺生长掺钕钇铝石榴石(YAG:Nd)单晶时,为了要得到结构完善的激光晶体,必须设法降低晶体中的位错密度.通过一系列工作,认为在晶体生长过程中,位错走向与固液界面保持垂直的关系.在由凸的固液界面形成小晶面的晶体中,位错密度低的原因是因为凸的固液界面可使晶体中心部分的位错散失在边稜以外.因此,采用合适的工艺条件:即在生长过程中有意识地改变固液界面形状,可使晶体达到既能消除小晶面,又降低位错密度的目的.

在采用引上法工艺生长 YAG:Nd 单晶时,为了要获得结构完善的激光晶体,必须设法降低晶体的位错密度.因为位错的局部集中会引起晶体的微观应变中心及产生折射率的变化. Arseniev^[1] 对位错堆积处进行微区 X 射线分析及激光光谱研究结果表明:在此区域内钕离子和其他杂质(如钙、镁)的浓度均有所增加,因此是单晶光学不均匀的来源之一,特别是钙、镁等非激活杂质离子能使感应辐射能量耗散,因而对仪器的工作条件产生不利的影响.

为了降低晶体的位错密度,我们研究了位错与小晶面、固液界面形状之间的关系.通过实验,认为小晶面是在特定的固液界面形状下产生的,在晶体生长过程中,位错走向主要与固液界面形状有关,轴向基本上沿着垂直于固液界面的方向移动.根据此情况,我们可以采取适当的工艺条件,有效地降低晶体的位错密度,甚至得到无位错的激光单晶.

一、实 验 概 述

样品制备 实验所用样品为电阻炉及高频炉用引上法生长的单晶.根据实验要求将晶体定向切片,样品经机械研磨及抛光后,再用 85% H_3PO_4 于 300℃ 煮 20 分钟进行化学抛光,以除去表面的机械伤痕,最后在 85% H_3PO_4 中于 260—265℃ 煮 8—10 分钟进行化学腐蚀.制得的样品在金相显微镜及光学显微镜下观测及照相.

实验结果 最初生长 YAG:Nd 单晶时,由于均采用较低的转速(0—30 转/分),晶体中均存在由小晶面组成的内核,在内核区存在着弹性应变效应以及杂质浓度增高的现象.我们用电子探针仪测出小晶面内钕离子浓度比无小晶面区高出 20%. 同时我们腐蚀了

* 1975 年 12 月 18 日收到.

沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的晶体切片, 可根据生长条纹密集的现象从直观上看出小晶面区杂质浓度的增高。图 1(a) 是沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的晶体, 内核是由四个较大的 $[211]$ 小晶面及四个较小的 $[110]$ 小晶面组成, 在内核区内生长条纹的密集证明钕离子浓度的增高。由于照片的反差太小, 不易看清, 特用笔将其勾画出来, 见图 1(b)。

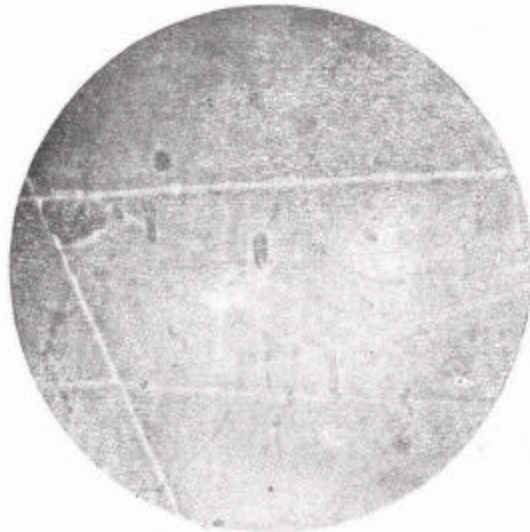


图 1(a) 反射光 $16\times$
沿 $[100]$ 方向生长的晶体中内核由四个大的
 $[211]$ 小晶面、四个小的 $[110]$ 小晶面组成

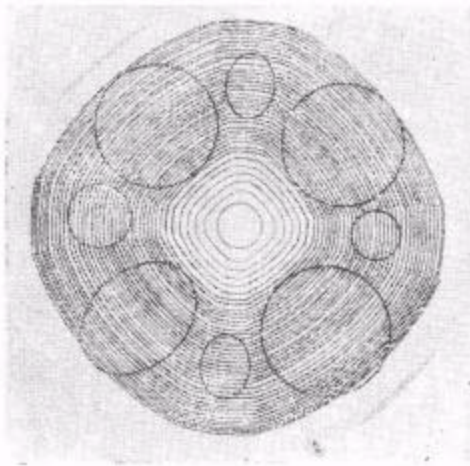


图 1(b) 是将图 1(a) 用笔勾画出来的,
可以清楚显示出生长条纹密集的情况

为了消除小晶面这一宏观缺陷, 在生长过程中可适当提高转速而加以解决。虽然宏观缺陷消除了, 但通过对晶体的位错观测, 看到不少具有小晶面的晶体往往位错密度比较低 (小于 $10^3/\text{厘米}^2$), 或者没有位错。而无小晶面的晶体反而位错密度高, 因此在这类晶体中存在着微观应变中心。Cockayne^[2] 将这种现象解释为: “小晶面的存在可以中止位错的发展。” 我们为了了解影响位错发展的原因, 并找出降低 YAG:Nd 单晶的位错密度的有效办法, 特对晶体在整个生长过程中位错的分布及传播情况作了剖析, 发现在引上法生长的 YAG:Nd 单晶中, 固液界面的形状变化对位错的走向有直接影响。随着固液界面的改变, 就会影响到晶体的位错向内集聚或向外散开, 而且只有凸状固液界面形成小晶面的晶体中位错密度很低, 而由凹状固液液界面形成小晶面的晶体中位错密度并不低。下面是对具有凸、平、凹三种不同固液界面晶体中位错走向的分析结果。

1. 固液界面较平的晶体

沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的 R-45 晶体在生长过程中始终保持比较平的固液界面, 晶体中不存在小晶面及其引起的宏观应变, 见图 2。分别于晶体的头部、中部及尾部切取样品进行化学腐蚀, 位错蚀斑见图 3(a, b, c)。其位错走向与固液界面形状之间的关系见图 4。从图 3 看出, 籽晶部分的位错在平的固液界面情况下几乎以



图 2 R-45 无小晶面应变图

直线向下延伸, 贯穿整个晶体的中心部分, 方向很少变化。正因为如此, 从开始生长到最后结束, 晶体中的位错始终没有减少。因此这种晶体虽然没有小晶面, 但存在着位错引起

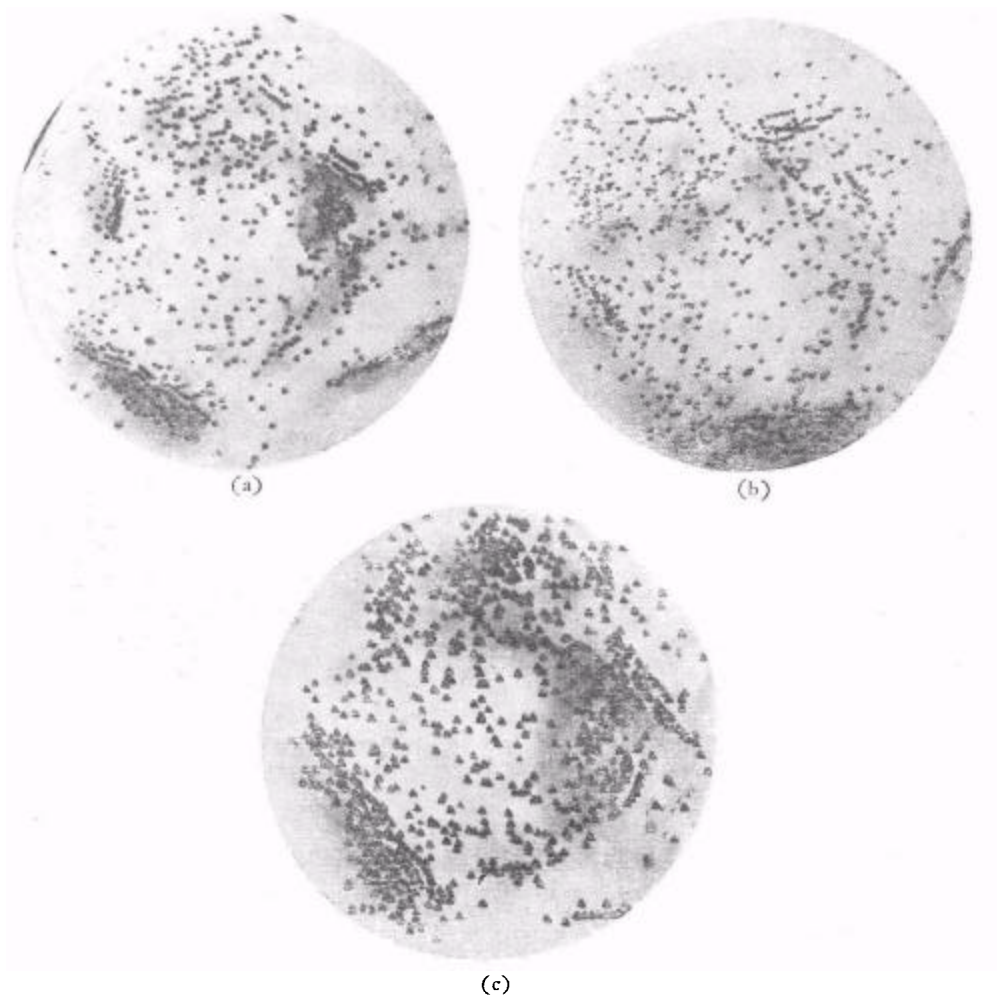


图 3 R-45 晶体的上、中、下三个切片的位错分布(放大倍率: $30\times$)

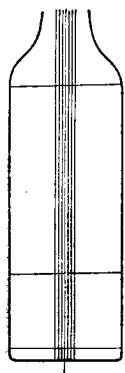


图 4 R-45 晶体中位错以直线延伸下来

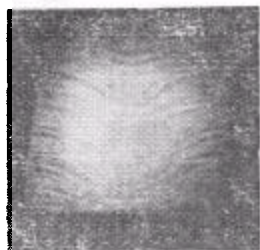


图 5(a) R-47 晶体最上一段生长线呈凸状



图 5(b) R-47 晶体固液界面由平变凹

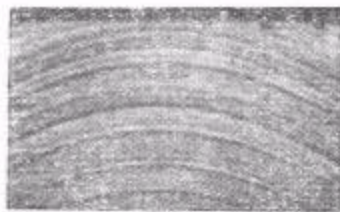


图 5(c) R-47 下部固液界面弯度约 130°



图 5(d) R-47 小晶面应变图

的微观应变中心。

2. 固液界面变凹的晶体

沿 $\langle 211 \rangle$ 方向生长的 R-47 晶体, 最初有 2 厘米长的一段是以凸的固液界面生长的, 见图 5(a)。晶体中的位错散在周围。紧接着在 70 毫米长一段晶体中固液界面由平逐渐变凹, 见图 5(b)。在固液界面较平的一段不产生小晶面, 随着固液界面逐渐变凹, 特别是在晶体的下半段, 固液界面已弯成约 130° 的界面, 见图 5(c)。这时在晶体中心 2 毫米的范围内形成了小晶面组成的内核, 图 5(d) 是其内核应变图。在这个晶体中, 位错的走向因固液界面由平变凹而逐渐向晶体的中间部位移动, 其位错蚀斑见图 6(a, b, c, d)。位错走向与固液界面形状的关系见图 7。从图 7 看出, 在晶体尾部, 位错已集聚在中心很小的区域内, 邻近的位错线则互相重叠。

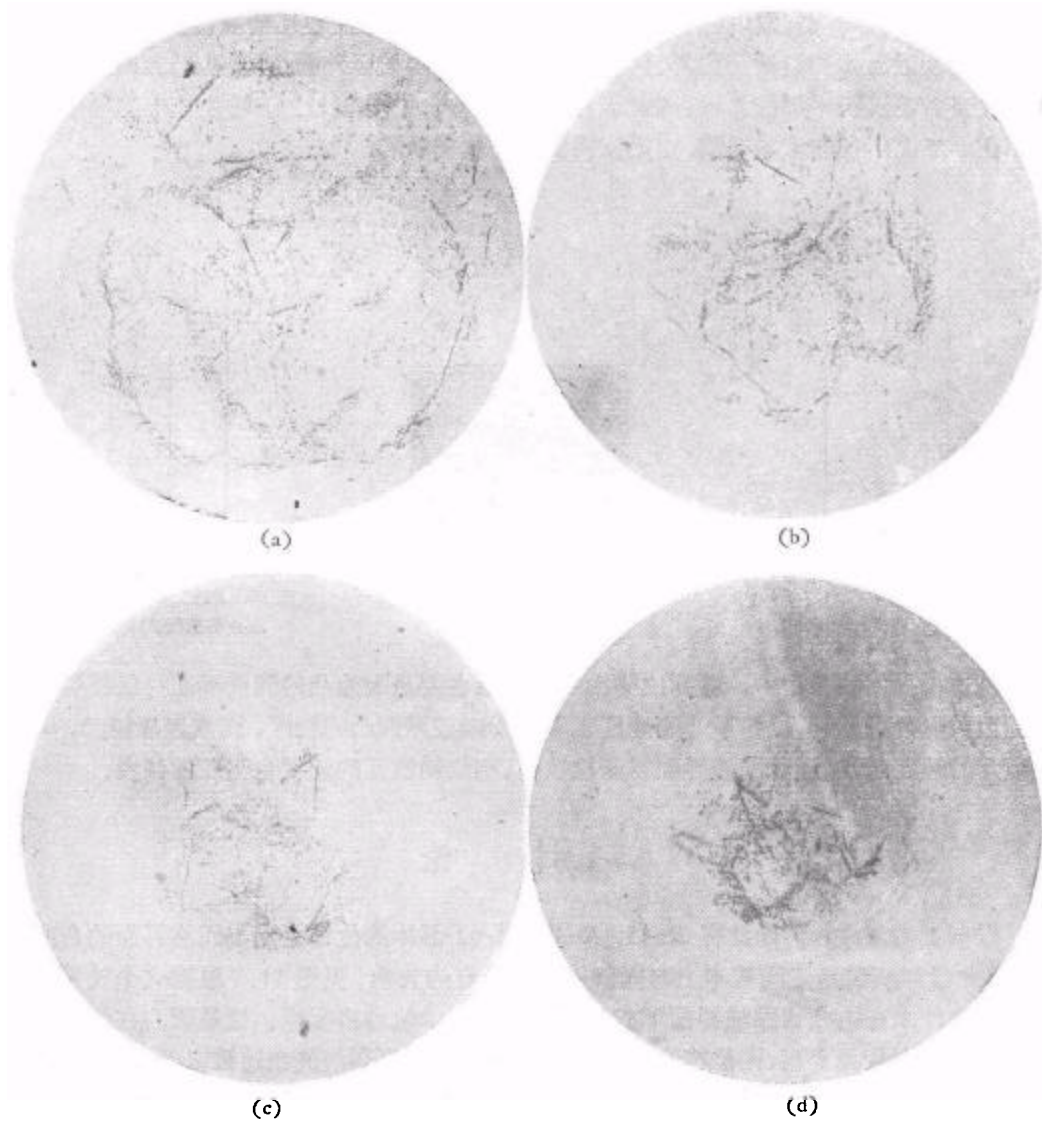


图 6(a, b, c, d) R-47 晶体中位错随固液界面变凹而向中间聚集的照片(放大倍率: $5\times$)

从这个晶体中看出,凹形的固液界面也会使晶体产生小晶面.而在这类晶体中同时存在有小晶面引起的宏观应变以及位错引起的微观应变中心.

3. 凸状固液界面的晶体

实验证明,在由凸状固液界面形成小晶面的晶体中,确实位错密度比较低,或者没有位错.但这主要是因为凸的固液界面使位错散开所致.从 $R-52$ 晶体的生长过程可证明这一点. $R-52$ 晶体是沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的、固液界面由凸逐渐变平的晶体.籽晶位错密度较高,见图 9(a).开始生长时,先用低转速形成凸的固液界面(在此同时也产生了小晶面).在 2 厘米长的晶体中固液界面弯度在 $80-140^\circ$ 之间,小晶面应变图见图 8.在这段晶体中位错以大幅度向晶体的周围及边缘散开.整个晶体中位错散开情况见图 9(a, b, c, d, e, f).位错走向与固液界面关系见图 10.从图 10 看出,在晶体中段,虽然由于降低了转速,固液界面凸状程度降低,位错向边缘散开的速度也逐渐减慢,但此时除一小部分位错接近晶体的边棱部位外,大部分则因散失到边棱以外而消失,见图 9(e).此时再渐渐改变转速以拉平固液界面,则位错几乎全部消失,见图 9(f).这时生长出的晶体中既不存在小晶面引起的宏观缺陷,也无位错引起的微观缺陷.

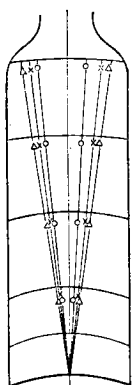


图 7 $R-47$ 晶体位错随固液界面变凹向中间聚集



图 8 $R-52$ 晶体小晶面应变图

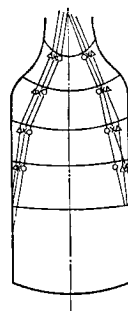
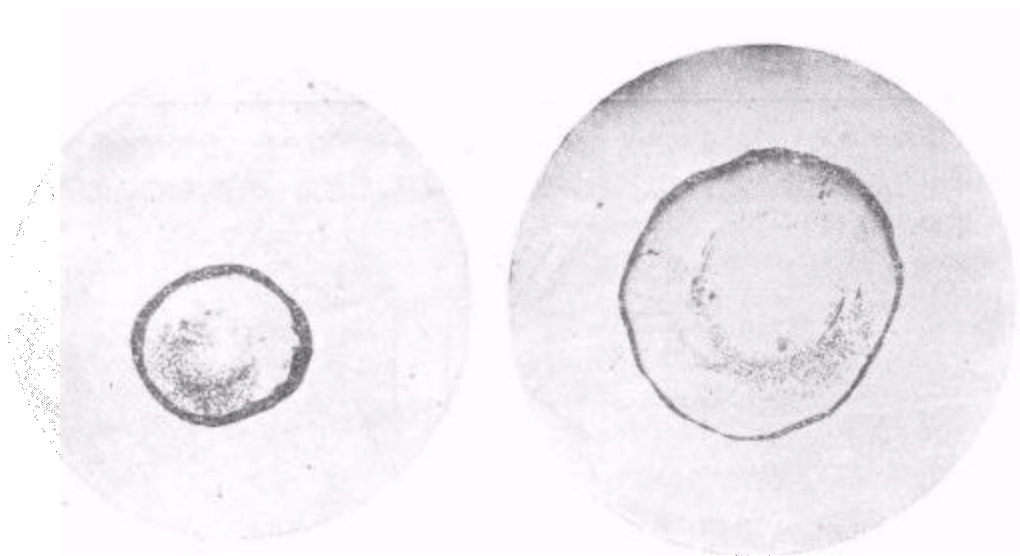


图 10 $R-52$ 晶体位错因凸状固液界面而向周围散开

从这个晶体的分析中,看到位错密度的降低主要是因为凸的固液界面可以使位错散失到边棱以外而达到,位错散开的速度也取决于固液界面凸的程度,固液界面越凸,则位错散开的速度越快,随着固液界面逐渐被拉平,则位错散开的速度也明显地减慢.

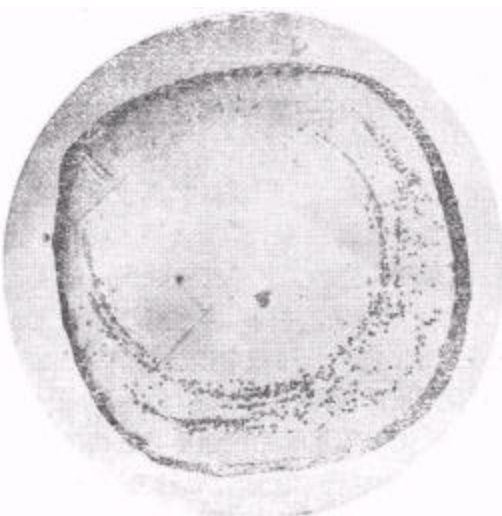
二、讨 论

根据上述工作,再仔细将 $R-45$, $R-47$, $R-52$ 晶体的位错走向与固液界面的弯度作图,进一步得到位错走向基本上与固液界面相垂直的关系,见图 11.根据这个关系就可以解释为什么在由凸状固液界面形成小晶面的晶体中位错密度低.这是因为在这种晶体中要保持两者相互垂直,则位错必然向晶体的周围散开直到消失在边棱以外,从而降低了晶体的位错密度.并且也解释了为什么一直以平的固液界面生长的晶体中虽然消除了小晶面这一宏观缺陷,但位错密度仍很高的原因.因为在这种晶体中位错以平直方向往下

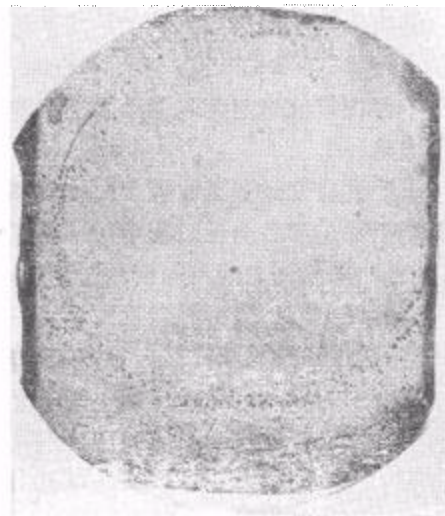


(a) 籽晶部份的高位错密度

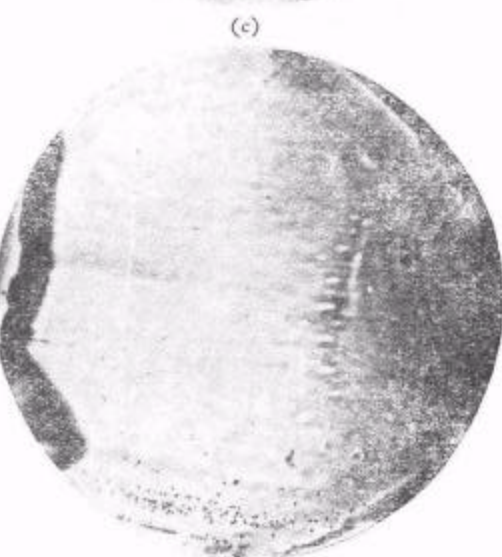
(b)



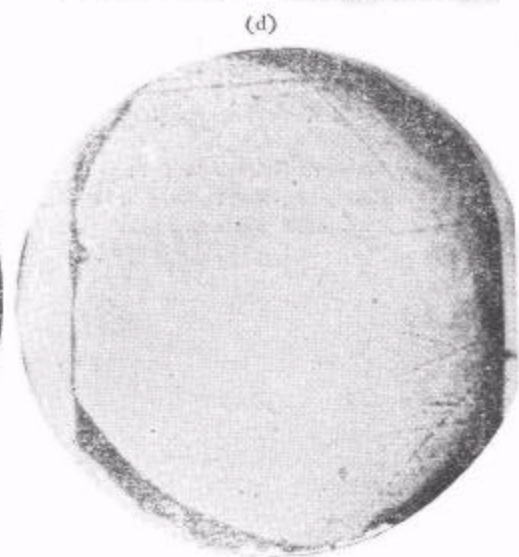
(c)



(d)



(e)



(f)

图9(a, b, c, d, e, f) 为 R-52 晶体中位错散开的照片(放大倍率: $4\times$)

延伸, 则原来晶种的位错及最初生长时晶种与晶体分界面新产生的位错都始终贯穿于整个晶体中而不能消除. 对于凹状固液界面生长的晶体, 根据这一关系, 位错必然向晶体的中间集聚.

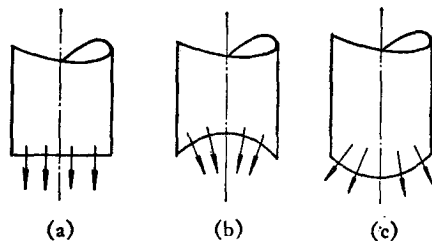


图 11(a, b, c) 示出位错走向与固液界面保持垂直关系

为什么在 YAG:Nd 晶体中位错走向与固液界面会保持垂直的关系呢? 我们考虑这可能是由于当位错沿垂直于固液界面传播时所需走的路程最短, 以致处于能量最低状态, 因而比较稳定. Rosi^[3] 在对半导体锗单晶的生长与位错形成的研究工作中, 也曾提出在锗单晶中存在着位错走向与固液界面相垂直的看法, 但未作任何解释, 而且从其实验结果也看不出来.

小晶面及位错都是导致 YAG:Nd 单晶光学不均匀的来源, 因而都必须设法消除. 小晶面的消除是靠生长过程中拉平固液界面的办法来达到. 为了降低晶体中的位错密度, 则可利用位错走向与固液界面相垂直的关系, 采用适当的工艺条件来达到. 在生长过程中, 要避免形成凹的固液界面, 因为它使晶体的位错集聚, 并同时存在着小晶面这一宏观缺陷, 而且凹的固液界面一般在较高的转速下形成, 在生长过程中较难控制, 易发生晶体脱离液面的现象. 生长过程中若一直采用平的固液界面, 固然晶体不能产生小晶面, 但不能消除位错. 较好的办法是在晶体开始生长时, 先以非常低的转速造成很凸的固液界面(并不要求小晶面充满整个晶体截面), 使位错以高速度向边缘散开而消失在边棱外, 再小心地控制及提高转速以拉平固液界面, 这时生长出的晶体则既无小晶面, 位错密度又很低, 甚至可得到无位错的优质激光晶体.

参 考 文 献

- [1] P. A. Arsenev, *Kristall und Technik* (1974), Bd. 9, H. 3, p. 257
- [2] B. Cockayne, *J. Mater. Sci.*, 8 (1973), 601—605.
- [3] F. D. Rosi, *ECA Review*, 3 (19) (1958), 349.

STUDIES ON DISLOCATIONS IN NEODYMIUM-DOPED ALUMINIUM-YTTRIUM GARNET (Nd-YAG)

LASER CRYSTALS RESEARCH GROUP, SHANGHAI INSTITUTE OF OPTICS
AND FINE MECHANICS, ACADEMIA SINICA

ABSTRACT

For high perfection of structure in Nd-YAG laser crystals grown by the Czochralski method, the dislocation density of the crystals must be decreased. Research study seems to indicate that the direction of dislocation propagation is perpendicular to the solid-liquid interface. In crystals grown with a Convex solid-liquid interface, the low dislocation density is due to spreading out of the dislocations in the central part towards the surrounding areas and the edges. Hence, by applying suitable technology i.e. intentionally changing the shape of the solid-liquid interface, we can obtain crystals in which not only the dislocations are decreased, but also the facets are eliminated.