

直拉法生长的 YAG 单晶体中组分过冷引起的针状应力区和位错

葛传珍 徐秀英 冯端

(南京大学固体物理研究所)

1980年7月12日收到

提 要

本文研究了掺钕的 YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 晶体在组分过冷条件下, 固液界面的形态演变以及产生的钕离子的富集区。该富集区在正交偏光下表现为针状应力区。利用光弹方法确定了该应力为压应力, 且应力分布具有圆柱对称性。通过浸蚀法和双折射貌相法观察到在钕富集区边界处存在位错列, 并测定了位错的线密度。其结果与根据钕的浓度差值估计的密度大体符合。故认为这些位错是钕富集区边界处点阵失配所引起的。

一、引 言

在直拉法生长的激光晶体中, 人们只研究了产生第二相粒子的较为严重的组分过冷现象^[1,2], 对于胞状组织中仍在固溶度范围内的溶质偏聚及其产生的内应力区和位错, 仍然缺乏研究。

本文报道在掺钕的 YAG 晶体中, 组分过冷引起的溶质偏聚(仍在固溶度范围内而不产生第二相粒子)在晶体中所产生的内应力区与位错的初步结果。

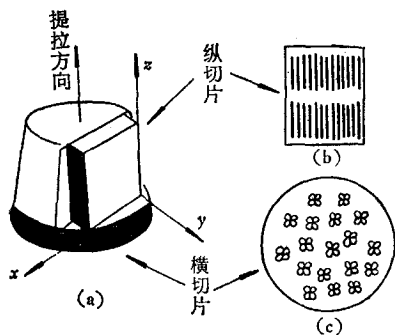


图1 晶体切割取样示意图

二、实验方法

研究中所用晶体是从钨片电阻加热钹坩埚和石墨电阻加热钼坩埚中用直拉法生长的掺钕的 YAG 单晶体。在晶体中截取 1—5mm 厚的纵切片和横切片(见图 1)。经金刚砂磨制后用钻石研磨膏抛光成一对相互平行的镜面。在偏光显微镜下研究固液界面的形态演变及其与针状应力区的关系, 并用光弹方法确定应力区内内应力的性质。为了探讨针状应力区与位错间的关系, 应用浸蚀法和双折射貌相法^[3]显示了位错。所用浸蚀剂为正磷酸, 在 260°C 下浸蚀 15 分钟可显示位错浸蚀斑。为了估计溶质偏聚与所产生的位错密度的关系, 我们应用扫描电子显微镜 (PSEM-500×) 的能谱分析,

测定了针状应力区与邻近区域内的铈离子浓度差值。

三、实验结果

1. 针状应力区

对生长过程中温度起伏较大,但仍然是透明的样品,进行透射观察,结果表明晶体中不存在任何第二相粒子,晶体确实是透明的,如图 2(a) 所示。然而,同一样品在正交偏光下,却观察到明显的内应力区,其内应力区的分布如图 2(b) 所示。可以看出,晶体中存在四排内应力区。这些内应力区都出现于晶体的直径起伏处,而且完全是一一对应的。晶体直径的起伏意味着径向生长速率的起伏,而生长速率的起伏起因于温度起伏,因而晶体中这种类型的内应力区与生长速率和生长温度的起伏有关。

对图 2(b) 中靠近籽晶部份的两排内应力区进一步在偏光显微镜下研究,发现内应力区是由针状应力区组成的,如图 3 所示。在图 3 中还能隐约地看到勾划出固-液界面形态

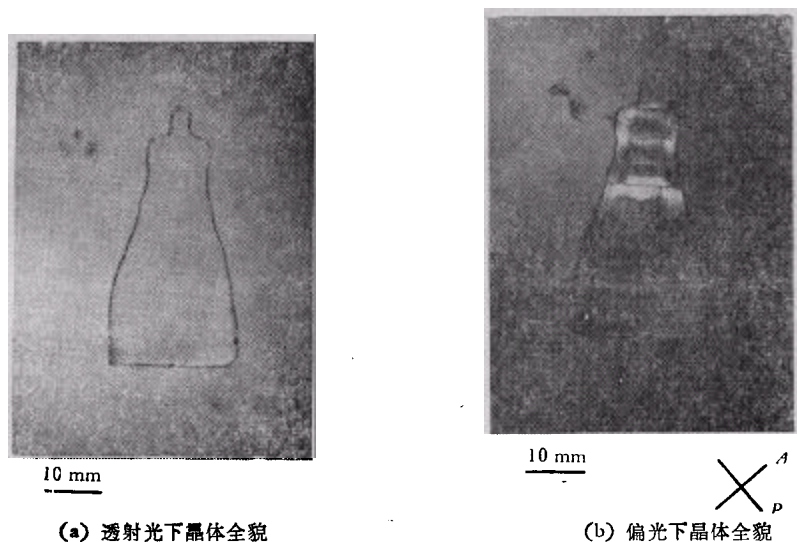


图 2

的生长层,可以看出针状应力区大体上垂直于生长层,亦即垂直于生长过程中的固-液界面。在正交偏光下,沿着针状应力区的纵长方向观察(横切片),可以看到四次对称的应力花结,固定起偏镜和检偏镜(两者保持正交)旋转样品,十字消光线不动。同时,垂直于针状应力区的纵长方向观察(纵切片)结果表明,只要纵切片的面法线与针状应力区的纵长方向垂直,不管纵切片如何选取,在正交偏光显微镜中所观察到的图象相同。根据上述两点实验事实并由光弹理论知,此针状应力区的分布具有圆柱对称性。在偏光显微镜中垂直于提拉方向进一步对针状应力区进行消光规律的研究(纵切片),发现当起偏镜(或检偏镜)与针状应力区的纵长方向平行或垂直时,针状应力区消光,而在 45° 时,针状应力区的衬度最强。但其衬度比刃型位错线引起的衬度^[1]要强得多。为了确定应力区的符号,我

们使针状应力区与起偏镜(或检偏镜)成 45° , 垂直于针状应力区的纵长方向插入一级红试板, 发现在针状应力区内色序增高, 即由灰白色变为蓝色, 而在针状应力区外, 色序降低, 呈桔黄色。这表明慢光的偏振方向与针状应力区的纵长方向一致, 而快光的偏振方向则与之垂直, 因而在针状应力区内的

异常光折射率 n_e 小于寻常光折射率 n_0 , 即有 $n_e < n_0$ 。如果选取的坐标如图 1(a) 所示, y 为通光方向, 则根据各向同性材料 (YAG 为各向同性) 中光弹理论有

$$n_e - n_0 = c\sigma_x,$$

其中 c 为压光系数, 有 $c > 0$, 由于 $n_e < n_0$, 故 σ_x 为压应力, 这就表明在针状应力区受到周围材料的压缩, 或周围材料亦受到针状应力区的挤压。

2. 针状应力区与组分过冷

为了探讨针状应力区的起源, 用正交偏光方法显示了晶体中的生长层, 观察表明, 生长层的间距与晶体直径的变化有关, 即直径变大生长层间距随之变疏, 直径变小, 生长层变密。由于直径变化反映了生长速率的变化, 因而生长层的疏密就反映了瞬态显微生长速率的变化

变化^[4]。图 4(a) 表明了固-液界面的形态与瞬态显微生长速率的关系, 图中的 A, B, C 区域相应于生长层由密变疏再变密的过程, 这就反映了显微生长速率由小到大再到小的变

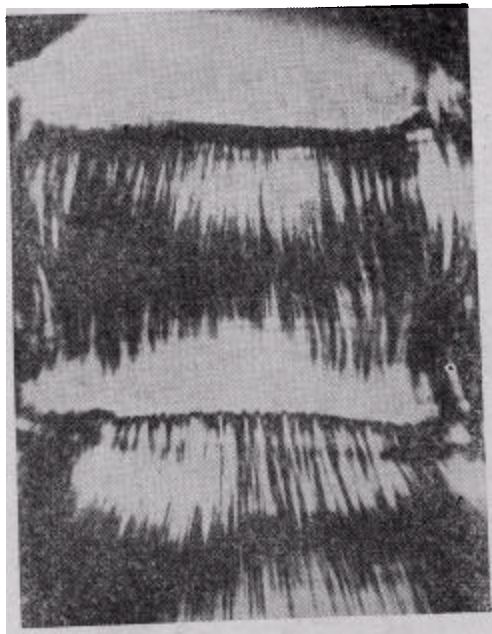
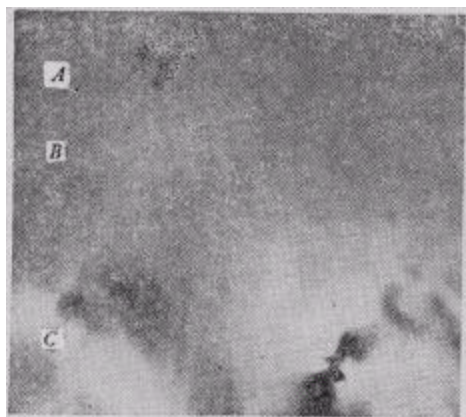
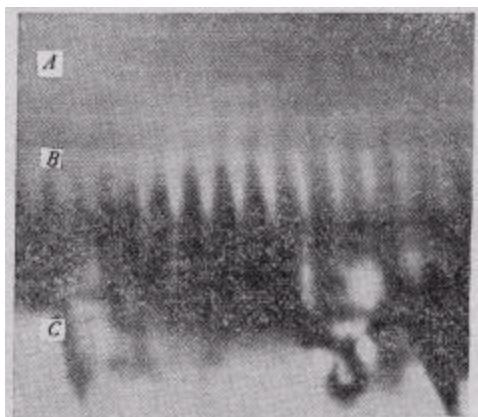


图 3 图 2(b) 的放大照片, 内应力区由针状应力区构成



(a)



(b)

图 4 组分过冷引起的界面不稳定性 and 针状应力区

化, 由图 4 可以看出, 当显微生长速率增大到某一数值时(相当于生长层间距宽至一定数值), 在光滑界面上出现了近于正弦形的起伏, 起伏的振幅逐渐增加并发展成为胞状界面, 如图 4 中 *B* 区所示。而由 *B* 区过渡到 *C* 区时, 生长层间距减少(显微生长速率减小), 界面逐渐恢复平坦, 于是组分过冷消失, 图 4(a) 所揭示的组分过冷的形成和消失过程, 定性地证实了 Mullins 和 Sekerka 的界面稳定性理论的预言^[5]。固定起偏镜和检偏镜而旋转晶体, 就能将针状应力区显示出来。当起偏镜或检偏镜与针状应力区的纵长方向成 45° 时, 针状应力区的衬度最大, 如图 4(b) 所示。可以清晰地看到, 当光滑界面上出现正弦形的干扰并发展成胞状界面时, 针状应力区随之产生, 当胞状界面恢复平坦、组分过冷消失时, 针状应力区随之消失, 并且针状应力区发生于胞状界面上的凹入处, 见图 4(b)。这就充分说明了针状应力区实质上是组分过冷导致的溶质(钕)偏聚所引起的。又由于这类样品是透明的, 并不出现第二相沉淀粒子, 故溶质(钕)偏聚在样品中形成的局部浓度并没有超过钕在 YAG 中的固溶度。

3. 针状应力区与位错

为了细致地研究针状应力区, 对具有针状应力区较密集的试样, 见图 5(a), 进行了化学浸蚀, 其结果见图 5(b) 所示, 可以看出, 在针状应力区的密集区域出现了密集的位错蚀斑列。仔细对照图 5(a) 和 (b) 中的 *A* 区和 *B* 区, 可以看到, 在区内针状应力区密集, 蚀斑列也密集, 区与区之间的针状应力区较少, 蚀斑列也较少。这就表明针状应力区与蚀斑列

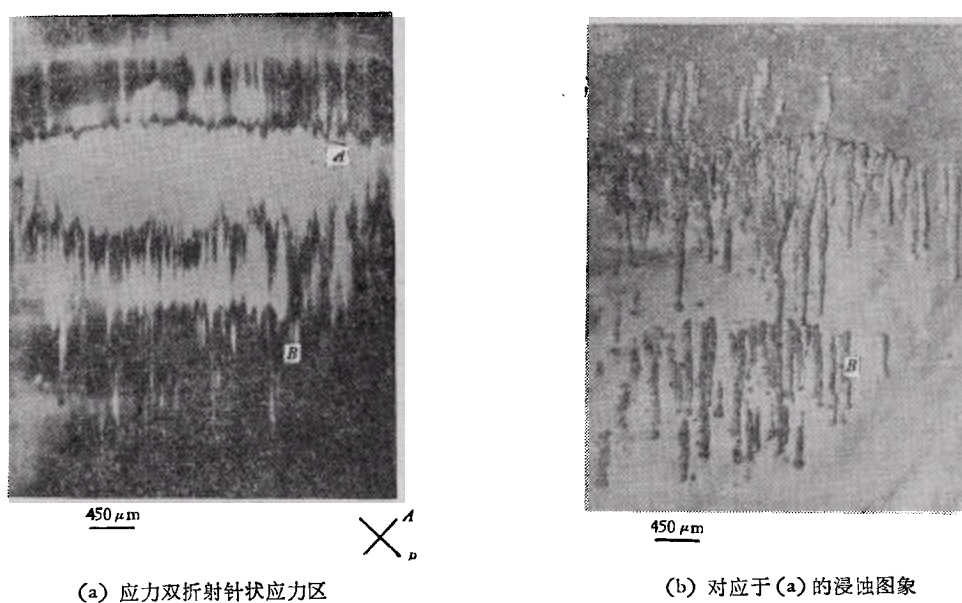


图 5

具有一定的对应关系, 由于针状应力区是在正交偏光下穿过整个样品观察的, 故图 5(a) 具有体内的叠加效果, 而位错蚀斑列反映了表面邻近的情况, 故图 5(a) 显示的针状应力较图 5(b) 显示的蚀斑列密。由于针状应力区与位错蚀斑列相对应, 可以设想位错蚀斑列也是和溶质偏聚现象有关的。

针状应力区与位错列的对应关系,也可以从双折射貌相法观测中得到旁证. 我们用双折射貌相法对单个针状应力区的边缘进行仔细的研究,其结果如图 6 所示,可以看到针状应力区的边缘确实观察到位错列的双折射貌相^[3].

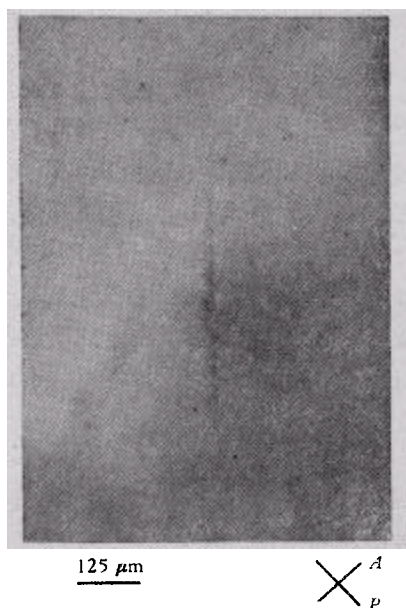


图 6 单个针状应力区两侧的位错应力花样

四、讨 论

组分过冷破坏了生长界面的稳定性,使生长过程中实际存在的形态受到干扰以至发展为胞状界面^[5],对平衡分凝系数 $k_0 < 1$ 的溶液系统(钕在 YAG 熔体中的 $k_0 = 0.16$),在胞状界面的凹入处将出现溶质(钕)富集,由于掺钕的 YAG 是置换固溶体(钕占据了 YAG 晶格中的正常坐位,取代了钇),而钕的离子半径又大于钇,故在 YAG 晶体中的钕富集区将产生挤压应力,这就是我们应用光弹方法测得的针状应力为压应力的物理原因.

在相应于胞状界面凹入处所长成的 YAG 晶体中钕富集,其点阵参数较大,故在钕富集区的边界处由于点阵失配,有可能产生错配位错,若钕富集区与周围晶体中的浓度差为 Δc ,单位浓度的改变引起的点阵参数的变化为 da/dc , YAG 的点阵参数为 a ,错配位错的柏格斯矢量为 $b \approx a$,如果点阵失配完全由产生错配位错来容纳,则在钕富集区边界处产生的位错线密度为^[6]

$$n \approx \frac{\Delta c}{a^2} \cdot \frac{da}{dc}.$$

Бычков 等测定了掺钕的 YAG 中点阵参数与钕浓度的关系^[7],根据他们的实验数据可得

$$\frac{da}{dc} = 20.25 \times 10^{-2} \text{ \AA} (\text{at}\%),$$

我们用扫描电子显微镜的能谱分析,测得 $\Delta c = 0.2-0.3 \text{ at}\%$,而 YAG 的 $a = 12.005 \text{ \AA}$,由上式估计得钕富集区的边界处的位错线密度 $n \approx 280-420 \text{ cm}^{-1}$. 另一方面,通过双折射貌相法和浸蚀法测得的位错线密度为 $640-800 \text{ cm}^{-1}$,与估计的结果数量级上相符. 值得注意的是,上述估计是近似的,这是由于在估计中假定了钕富集区边界处的点阵失配完全为产生的错配位错来容纳. 但我们测得的实验值高于计算值,其原因可能是由于存在柏格斯矢量与针状应力区对称轴斜交的位错. 实际上点阵失配只能部分地为产生的错配位错容纳. 因而必然存在因点阵失配而产生的残余应力. 故我们在实验上所观察的针状应力实际上是上述残余应力与错配位错的应力的叠加.

78 届毕业生史榜春、张永芬同学参加了部分实验工作,本教研室 YAG 生长小组,扬州 5308 厂等单位提供了实验用样品,华东半导体研究所过海洲、沈浩云同志热情地对试样进行了能谱分析,本教研室

闵乃本同志提供了宝贵意见,在此一并感谢。

参 考 文 献

- [1] B. Cockayne, *J. Crystal Growth*, **3**, 4 (1968), 60.
- [2] 闵乃本, *物理学报*, **29** (1979), 33.
- [3] 徐秀英、葛传珍、冯端, *J. de. Phys.* **C5** (1980), 341.
- [4] J. R. Carruthers, and A. F. With, In "Crystal Growth and Characterization", Eds. R. Ueda and J. B. Mullin, (1975), North-Holland, p. 107.
- [5] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 444.
- [6] J. J. Goss, K. E. Benson and W. G. Pfann, *Acta Met.*, **4** (1956), 332.
- [7] В. З. Бычков и др., *Кристаллография* **14** (1969), 115.

THE NEEDLE-LIKE STRESS ZONES AND DISLOCATIONS DUE TO CONSTITUTIONAL SUPERCOOLING IN CZOCHELSKI METHOD-GROWN YAG SINGLE CRYSTALS

GE CHUAN-ZHEN XU XIU-YING FENG DUAN

(*Institute of Solid State Physics, Nanjing University*)

ABSTRACT

In this paper, we studied the relationship between the morphological development of the solid-liquid interface and the needle-like stress zones in Czochralskimethod-grown YAG single crystals doped with Nd. The experimental results established that the needle-like stress zones were originated from the solute (Nd) -rich zones due to constitutional supercooling. By studying the needle-like stress zones with photo-elasticity method, the stress in these zones was found to be axially symmetrical compressive. We have also studied dislocation arrays along the boundaries of solute (Nd)-rich zones by means of etching method and birefringence observation, and measured the dislocation density. The measured density agrees roughly with the value estimated according to the theory of misfit dislocations.