

$\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的生长习性

马笑山 卢家金¹⁾ 钱振英²⁾

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

1982 年 9 月 1 日收到

提 要

分别沿 a, b, c 轴三种取向用提拉法生长了 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体. 用 X 射线和光学方法测定了各个显露面, 确定了其密勒指数. 并根据 PBC 理论计算了各显露面的重要性, 计算结果与实验结果相符.

一、引 言

$\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体作为激光材料, 其优点在于能室温运转, 在 $0.7-0.8\mu\text{m}$ 间输出波长连续可调和激光器结构简单等^[1-3]. 因而国内外很多学者对此有很大兴趣. 1974 年 Hideyo Tabata 等人研究了助熔剂法生长 BeAl_2O_4 晶体的形态和助熔剂组分的关系^[4]. 发现, PbO-PbF_2 中生长的晶体显露面为 $\{001\}$, $\{010\}$ 和 $\{111\}$, 如图 1 所示. 在 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 中生长的晶体显露面为 $\{010\}$, $\{011\}$ 和 $\{111\}$, 如图 2 所示. 随着助熔剂中 B_2O_3 含量的增多则 $\{011\}$ 面面积增大, $[100]$ 方向缩短(比较图 2(a) 与 2(b)). 1981 年 Bukin 等人报道了提拉法生长的 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体形态^[5]. 给出沿 a, b, c 轴生长的晶体形态示意图, 分别见图 3—5³⁾. 提出此种晶体沿 $[010]$ 方向生长速度最小, 沿 $[001]$ 方向生长速度最大, 二者结果极不一致. 这是否是生长方法不同引起的差异呢? 为此, 我们将用提拉法生长的 a, b, c 轴晶体采用多种方法测定显露面进行指标化. 所得结果与 Hideyo Tabata 的结果基本一致, 而与 Bukin 的结果不一致. 我们发现沿各方向生长的 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体其显露面基本固定, 如图 6—8 所示. 这说明该晶体的这些显露面与晶体结构有较直接

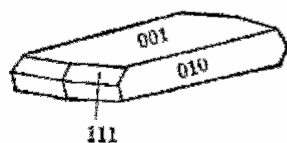


图 1 PbO-PbF_2 助熔剂中生长的 BeAl_2O_4 形态 (取自文献 [4])

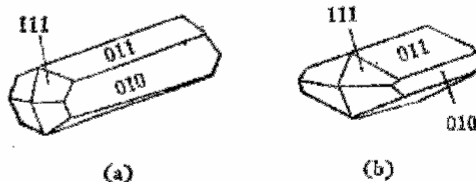


图 2 $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 助熔剂中生长的 BeAl_2O_4 形态 (取自文献 [4])

1) 长春光机学院 78 届毕业生.

2) 参加工作的还有侯印春、王四亭、金宗儒、沈雅芳、朱汝德、陆民华.

3) 作者对 Bukin 等人所定的 a, b, c 晶轴作适当的改变, 使之与 Hideyo Tabata 等人的 a, b, c 晶轴一致, 以便将结果比较与讨论.

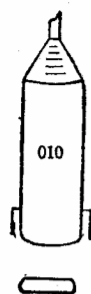


图3 a 轴生长晶体形态示意图
(取自文献[5])

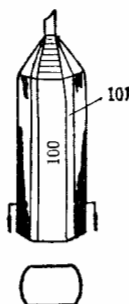


图4 b 轴生长晶体形态示意图
(取自文献[5])

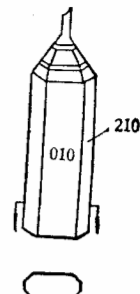


图5 c 轴生长晶体形态示意图
(取自文献[5])

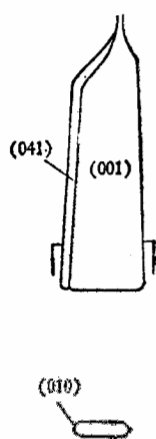


图6 a 轴生长晶体形态示意图



图7 b 轴生长晶体形态示意图

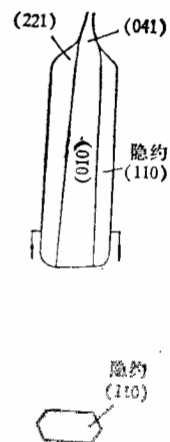


图8 c 轴生长晶体形态示意图

的联系。因而用 PBC 理论^[6] 对 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的显露面和结构的关系作了一些讨论。讨论中认为 Cr^{3+} 离子浓度低,而忽略了 Cr^{3+} 对生长形态的影响。实验证明 Cr^{3+} 浓度大于 0.1at% 时,此种影响即应加以考虑。

BeAl_2O_4 属正交晶系,空间群为 $P_{mn}b$,晶格参数: $a_0 = 5.476 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.404 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.427 \text{ \AA}$ ^[7],每个晶胞含四个分子^[7],其中氧离子为畸变六方密堆积,铍离子在四面体间隙中心,占有 $1/8$ 的四面体空隙。铝离子在氧八面体空隙中心,占有 $1/2$ 的八面体空隙。铝有两种格位: Al_1 占有反演中心格位(其座标值为 $0, 0, 0; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 1/2$)。 Al_2 格位位于镜对称面上,其座标值为 $1/4, 0.2732, -0.0059; 1/4, 0.7732, 0.0059; 3/4, 0.7268, 0.0059; 3/4, 0.2368, 0.4941$ 。其他各原子格位可详见文献[7]。

二、实验与结果

对我们生长的 $[100]$, $[010]$, $[001]$ 取向的晶体显露面拍摄背射劳厄像,见图9—12,在

1) 将文献[7]中 a_0 与 b_0 对调,以求与 ASTM 卡片 10-82 一致。因而使某些格位与面指数与文献[7]及文献[5]不一致而与文献[4]一致。

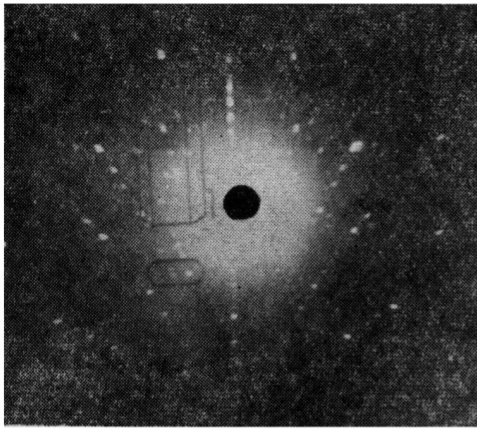


图 9 (001) 面背射劳厄像

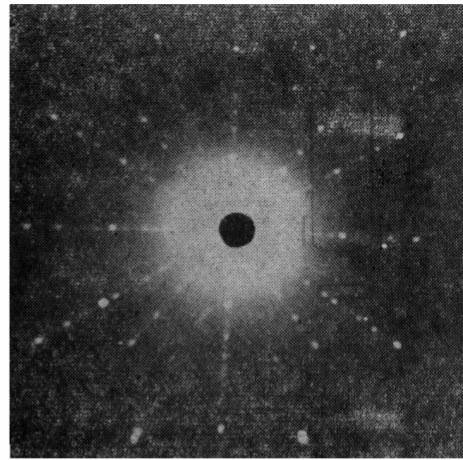


图 10 (041) 面背射劳厄像

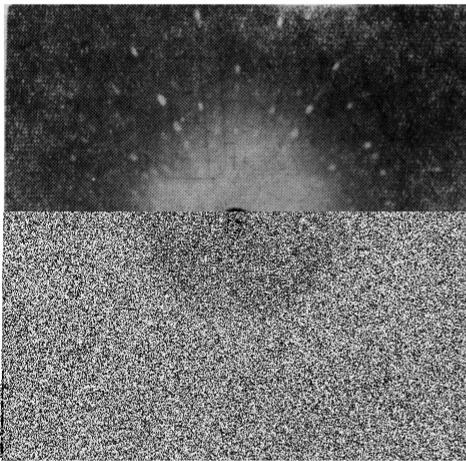


图 11 (010) 面背射劳厄像

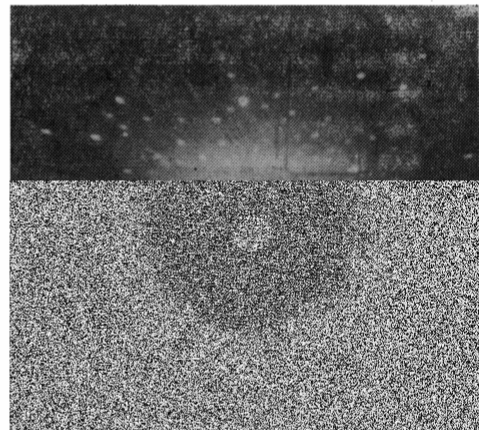


图 12 (221) 面背射劳厄像

我们目前生长的晶体中只发现具有这四种劳厄花样的显露面。{110}面虽然有一定程度的显露,但由于小面弯曲,显露面不清晰而无法精确测量只能加以估算。由计算得的晶面夹角与劳厄图比较可初步确定各晶面指数。但由于劳厄衍射发生于晶体内部的晶面,而实验中显露面与X射线不能作到严格垂直,有较大误差。因而需进一步验证我们对显露面指标化的正确性。为此,我们采用下列三种方法验证: 1) 初步确定为(001)面的显露面,沿其垂直方向取一 $\phi 2\text{mm}$ 的细棒,用周转晶体法测定 c 的晶胞参数,结果为 $dc = 4.44 \text{ \AA}$,此值与 c_0 标准值 $4.427 \text{ \AA}$ 吻合。2) 用图 13 的装置对 a, b, c 三种方向提拉的晶体的显露面间夹角进行实验测定。图中光学分度头读数偏差为 $2'$,激光器距试样 1.5m ,光斑位置读数偏差约为 10mm ,计算成角度偏差为 $23'$,光斑位置偏差来源主要是激光光束发散和晶面不完全平整。总计偏差约为 $\pm 0.5^\circ$ 。测量的试样可允许的尺度范围大,测量结果与理论计算值列于表 1。表中所列晶面系先用劳厄法初步指标化,按公式

$$\theta = \arccos \left\{ \left[\left(\frac{Hh}{a^2} \right) + \left(\frac{Kk}{b^2} \right) + \left(\frac{Ll}{c^2} \right) \right] \cdot \left[\sqrt{\left(\frac{H}{a} \right)^2 + \left(\frac{K}{b} \right)^2 + \left(\frac{L}{c} \right)^2} \right] \right\}$$

$$\cdot \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}^{-1}\}$$

计算面间夹角列为计算值。

由表 1 可见, 计算值与实验值基本符合, 其最大偏差为 $1^\circ 48'$, 这主要是由于个别晶面特别不平整, 因而实验误差特别大。

表 1 结果、周转晶体法测定 c 的晶胞参数、劳厄法测得的结果三者甚为吻合, 可确保

我们对各显露面的指标化正确无误。值得指出的是, 平行于(100)面的晶体薄片用锥光仪测量的结果表明, 光轴确在 a - c 平面内, a 轴为光轴锐角平分线, $2\nu = 59^\circ$, 与文献结果也相符。

由上述结果可知, 在我们的实验中, a 轴提拉的晶体显露面为 $\{001\}$, $\{010\}$ 和 $\{041\}$; b 轴提拉的晶体显露面为 $\{001\}$ 和 $\{221\}$; c 轴提拉的晶体显露面为 $\{010\}$, $\{221\}$ 和 $\{041\}$, 隐约可见 $\{110\}$ 。实验中显露面的重要性次序为 $\{001\}$, $\{010\}$, $\{221\}$, $\{041\}$ 和 $\{110\}$ 。

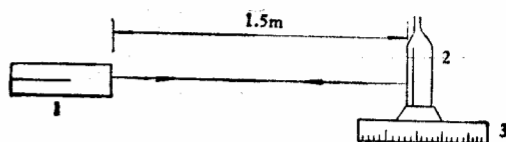


图 13 晶面夹角测定装置

1 为氦-氖激光器; 2 为试样; 3 为光学分度头

表 1 晶面夹角的实验值与计算值

晶体取向	面间角	实验值	计算值
a 轴	$(001) \wedge (010)$	$91^\circ 12'$	90°
	$(001) \wedge (041)$	$62^\circ 7'$	$62^\circ 2'$
	$(00\bar{1}) \wedge (041)$	$63^\circ 4'$	$62^\circ 2'$
	$(00\bar{1}) \wedge (04\bar{1})$	$61^\circ 53'$	$62^\circ 2'$
b 轴	$(001) \wedge (221)$	$60^\circ 4'$	$61^\circ 52'$
	$(001) \wedge (2\bar{2}\bar{1})$	$61^\circ 59'$	$61^\circ 52'$
	$(00\bar{1}) \wedge (22\bar{1})$	$61^\circ 41'$	$61^\circ 52'$
	$(221) \wedge (2\bar{2}\bar{1})$	$181^\circ 6'$	180°
	$(221) \wedge (2\bar{2}1)$	$56^\circ 24'$	$56^\circ 15'$
c 轴	$(010) \wedge (221)$	$63^\circ 36'$	$63^\circ 39'$
	$(010) \wedge (2\bar{2}\bar{1})$	$63^\circ 41'$	$63^\circ 39'$
	$(010) \wedge (2\bar{2}1)$	$56^\circ 26'$	$56^\circ 15'$
	$(221) \wedge (2\bar{2}\bar{1})$	$56^\circ 2'$	$56^\circ 15'$
	$(041) \wedge (04\bar{1})$	$55^\circ 52'$	56°

三、显露面与晶体结构

按 Bravais 法则及 Donnary-Harker 的理论比较难于解释我们的实验结果, 因而我们应用五十年代发展起来的 PBC 理论进行解释。

Hartman-Perdok 的 PBC 理论^[6]从化学键的角度论述了晶体显露面与结构的关系。认为周期键链 (periodic bond chain 简称 PBC) 最强的方向是晶体生长速度最大的方向。按此可将晶面划分为 F 面 (平坦面)、 S 面 (台阶面) 与 K 面 (坎坷面)。其中 F 面至少要包括两个 PBC 向量。而 F 面显露的相对顺序可由平均附着能来定性确定。附着能愈小的 F 面愈易显露, 其面积愈发育。

假定键能近似地符合 $E = Z_1 Z_2 e^2 / r$, 在 BeAl_2O_4 晶体中这样确定的键能见表 2.

表 2 BeAl_2O_4 晶体中键的分类

键 符 号	联系的离子	离子间距 $r(\text{\AA})^{[1]}$	键能 ($\text{e}^2 \text{\AA}^{-1}$)
<i>a</i>	Al_1-O_1	1.861	3.224
<i>b</i>	Al_2-O_2	1.862	3.222
<i>c</i>	Al_1-O_2	1.892	3.171
<i>d</i>	Al_2-O_3	1.895	3.166
<i>e</i>	Al_1-O_3	1.917	3.130
<i>f</i>	Al_2-O_1	1.940	3.093
<i>g</i>	Al_2-O_3^*	2.017	2.972
<i>h</i>	$\text{Be}-\text{O}_1$	1.579	2.533
<i>i</i>	$\text{Be}-\text{O}_3$	1.631	2.452
<i>j</i>	$\text{Be}-\text{O}_2$	1.687	2.371

* 表示离 Be 较远的 Al_2-O_3 键, 而 *d* 表示离 Be 较近的 Al_2-O_3 键. 角号意义见图 14.

由键能大小和质点位置可找到六个较强的 PBC 向量.

$$A \left[\frac{1}{2} 0 0 \right]: \text{Al}_1(50) - \text{O}_1(29) - \text{Al}_1 \left(50, \frac{1}{2} 0 0 \right) \quad a + a;$$

$$B[1\bar{1}0]: \text{Be}(43, \bar{1}00) - \text{O}_3(26) - \text{Al}_2(49) - \text{O}_1(29) - \text{Al}_1 \left(50, \frac{1}{2} 0 0 \right) \\ - \text{O}_3 \left(24, \frac{1}{2} 0 0 \right) - \text{Al}_2(51) - \text{O}_2(26) - \text{Be}(43, 0\bar{1}0)$$

$$i + g + f + a + e + d + b + j;$$

$$C \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right]: \text{O}_3(26) - \text{Al}_2(49) - \text{O}_3 \left(76, \frac{1}{2} 0 0 \right) \quad g + d;$$

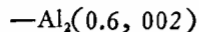
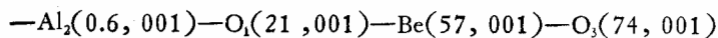
$$D[111]: \text{Al}_1(0) - \text{O}_1(21) - \text{Al}_2(0.6) - \text{O}_3 \left(24, \frac{1}{2} 0 0 \right) - \text{Al}_1 \left(50, \frac{1}{2} 0 0 \right) \\ - \text{O}_3 \left(76, \frac{1}{2} 0 0 \right) - \text{Al}_2(-0.6, 001) - \text{O}_1(79) - \text{Al}_1(0, 111)$$

$$a + f + g + e + e + g + f + a;$$

$$E[11\bar{3}]: \text{Al}_1(0, 00\bar{2}) - \text{O}_1(21, 00\bar{2}) - \text{Be}(57, 00\bar{2}) - \text{O}_3(74, 00\bar{2}) \\ - \text{Al}_2(0.6, 00\bar{1}) - \text{O}_3 \left(24, \frac{1}{2} 0 \bar{1} \right) - \text{Al}_1 \left(50, \frac{1}{2} 0 \bar{1} \right) - \text{O}_3 \left(76, \frac{1}{2} 0 \bar{1} \right) \\ - \text{Al}_2(-0.6) - \text{O}_3 \left(26, \frac{1}{2} 0 0 \right) - \text{Be}(43) - \text{O}_1(79) - \text{Al}_1(0, 111)$$

$$a + h + i + g + g + e + e + g + g + i + h + a;$$

$$F[\bar{1}\bar{1}4]: \text{Al}_1(0, 00\bar{2}) - \text{O}_3(26, 10\bar{2}) - \text{Be}(43, 00\bar{2}) - \text{O}_1(79, 00\bar{2}) \\ - \text{Al}_2(-0.6, 00\bar{1}) - \text{O}_3 \left(26, \frac{1}{2} 0 \bar{1} \right) - \text{Al}_2(49, 00\bar{1}) - \text{O}_3(76, 00\bar{1}) \\ - \text{Be}(93) - \text{O}_1(29) - \text{Al}_1 \left(50, \frac{1}{2} 0 0 \right) - \text{O}_3(76)$$



$$e + i + h + f + d + g + d + i + h + a + c + b + f + h + i + d.$$

为说明上述符号意义在图 14 中标出各原子符号, 括号中第一个数字, 为 z 轴座标 c_0 单位乘 100 所得的近似值。例如 $\text{Al}_2(0.6)$ 为 Al 离子在 Al_2 格位其 z 轴座标为 0.0059。括号内逗点后三位数字为以无此三位数的原子为原点的 x, y, z 座标。如 $\text{O}_3(76, \frac{1}{2} 0 0)$ 即以 $\text{O}_3(76)$

原子为原点, 其座标为 $x = \frac{1}{2}a_0, y = 0,$

$z = 0$ 。其他可类推。

在这里只写出了主键链, 而没有将全部键链写出。上面的六个 PBC 向量, 最强的是 $A \left[\frac{1}{2} 0 0 \right]$ 。因此重要的晶带轴方向为 $[100]$, 此方向的生长速度应最大, 一般情况下, 应不显露 (100) 面。这些都与我们的实验结果符合。

由这六个 PBC 向量并借助于结构模型, 定义了八个 F 面: $\{001\}, \{010\}, \{221\}, \{111\}, \{041\}, \{110\}, \{011\}$ 和 $\{031\}$ 。根据各个面附着能的大小, 将这些面显露的重要性顺序列于表 3。关于平均附着能的计算以 $\{110\}$ 为例, 图 15 中沿虚线切开, $\text{Al}_1(0)$ 与下层的 $\text{O}_1(79)$ 和 $\text{O}_2(26)$ 形成 $a + c$ 键, $\text{O}_3(74)$ 与 $\text{Al}_2(51)$ 形成 g 键, $\text{Al}_2(0.6)$ 与下层 $\text{O}_3(24)$ 形成 g 键, $\text{O}_2(76)$ 与 $\text{Be}(93)$ 和 $\text{Al}_1(50)$

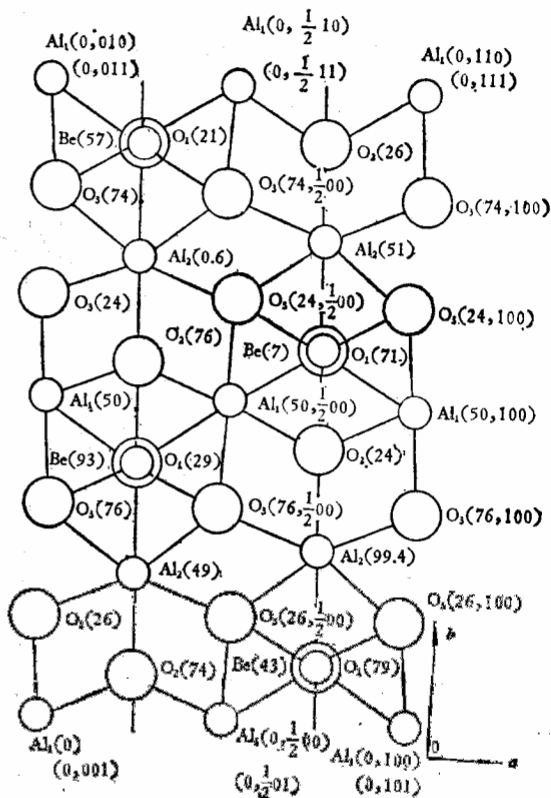


图 14 BeAl_2O_4 晶体单胞在 (001) 面上的投影图

表 3 BeAl_2O_4 晶体显露面重要性顺序

面 (hkl)	顺序 (实验值)		平均附着能 ($\text{e}^2 \text{\AA}^{-1}$)	网格面积 ($\text{\AA}^2$)	顺序 (计算值)
	提拉法	助熔剂法*			
001	1	1	3.476	51.5	1
010	2	2	3.496	24.2	2
221	3		3.596	140.5	3
111		3	3.634	70.5	4
041	4		4.024	188.6	5
110	(5)		4.429	48.2	6
031			4.559	89.1	7
011			5.330	56.9	8

* 取自文献[4]的结果。

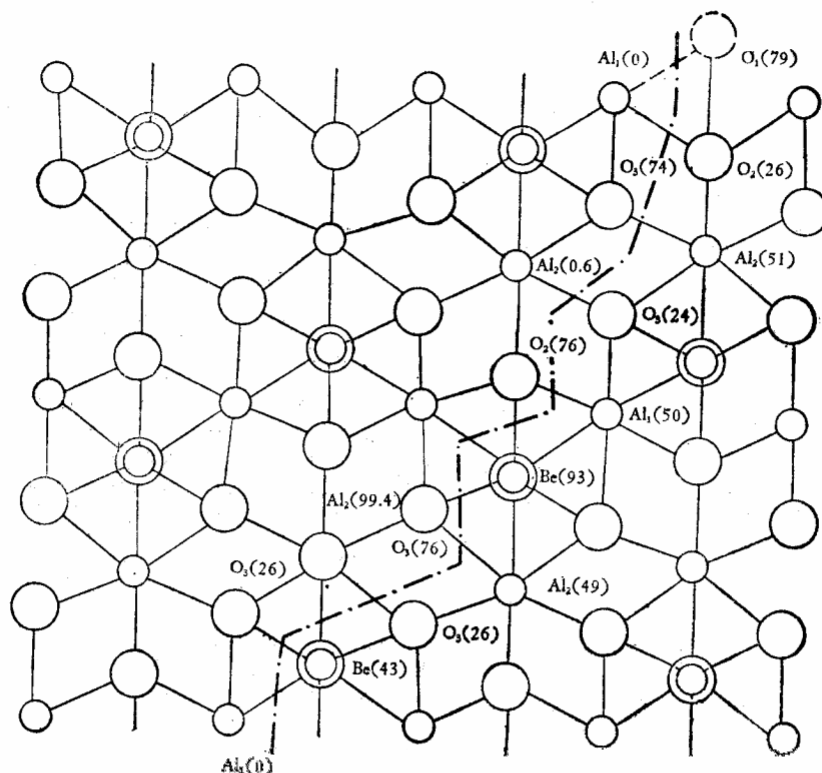


图 15 两个并列的 BeAl_2O_4 晶胞在(001)面上投影点划线为(110)面分界线

图中标号同图 14, 但为简便起见略去其后坐标符号, 故标号仅表示此原子所处 c 轴坐标的约略值

形成 $j + c$ 键, $\text{Al}_1(50)$ 与 $\text{O}_1(29)$ 形成 a 键, $\text{O}_3(76)$ 与 $\text{Be}(93)$ 和 $\text{Al}_4(49)$ 形成 $i + d$ 键, $\text{Al}_2(99.4)$ 与 $\text{O}_3(26)$ 和 $\text{O}_1(79)$ 形成 $d + f$ 键, $\text{O}_3(26)$ 与 $\text{Be}(43)$ 形成 i 键。这样(110)面的平均附着能为 $(2c + 2a + 2g + 2i + 2d + f + j)/8 = 4.4293(\text{e}^2 \text{\AA}^{-1})$ 。其他面的附着能计算也按此处理(注意此处假定了附着能计算无方向性。这点与实验结果可能有细微差别)。

平均附着能的计算结果与显露面重要性顺序的实验结果列于表 3。

由表 3 可见, 实验值与计算结果基本符合。

四、讨论与结论

1. Bukin 等人^[5]和我们用提拉法生长 $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 晶体, 得到生长速率各向异性的结果如下:

Bukin 的结果: $\langle 001 \rangle > \langle 100 \rangle > \langle 010 \rangle$;

我们的结果: $\langle 001 \rangle < \langle 010 \rangle < \langle 100 \rangle$ 。

晶面指标化的结果也不相同, 其结果如下:

a 轴生长的晶体 我们的结果 (001) , (010) , (041) ;

Bukin 的结果 (010) 。

b 轴生长的晶体 我们的结果 (001), (221);

Bukin 的结果 (100), (101).

c 轴生长的晶体 我们的结果 (010), (041), (221);

Bukin 的结果 (010), (210).

二者迥然不同,我们用 X-射线及光学方法反复验证结果证明,对我们生长的晶体的显露面指标化的结果是正确的。而晶面显露的重要性顺序为{001},{010},{221}和{041}。它和计算结果基本相符。

2. 助熔剂法生长晶体时其显露面除和晶体结构有本质关系外,和助熔剂的组分、杂质的成分与浓度都密切相关。情况相当复杂。我们在这里只讨论 BeAl_2O_4 晶体结构与显露面的关系。由表 3 可见,虽然{221}面系附着能比{111}面系附着能小,但在 Tabata 的结果中却未发现{221}面系。而在提拉法生长的晶体中{221}面系并不罕见。我们注意到{221}与{111}面系的附着能分别为 $3.5958\text{e}^2/\text{\AA}^2$ 及 $3.6740\text{e}^2/\text{\AA}^2$,二者相差无几,但其网格面积分别为 $140.5\text{\AA}^2$ 及 $70.5\text{\AA}^2$,二者相差一倍。是否与助熔剂法生长 BeAl_2O_4 时出现(111)面而不出现(221)面有关,尚需进一步研究。

3. 提拉法生长晶体时,小面是否显露除与晶体结构有关外,等温面的形状,温度梯度的大小,生长方向,杂质组分与浓度,固液界面形状等都有非常重要的影响。情况是如此复杂而多变,因而不难理解为什么附着能较小的{111}面族未显露而{041}面族却经常显露。

4. 仔细观察显露面,发现(001)与(00 $\bar{1}$), (010)与(0 $\bar{1}$ 0)均有细微差别,其差异程度及原因正在研究中。

5. 根据 PBC 向量分析,最强的 PBC 为[100]方向,因而其生长速度最快,这也和实验结果相符。

6. c 轴生长的晶体,隐约可见{110},其弯曲而约略的夹角测量值与理论值基本相符。与表 3 所列的计算结果也相一致。

参 考 文 献

- [1] 马笑山等,激光与红外, (9) (1980), 24.
- [2] R. C. Morris *et al.*, *U. S. P.* 3,997,853 Dec. 14(1976).
- [3] Laser Report, (1981) (Feb. 9), 117 No. 3, 1—2.
- [4] Hideyo Tabata *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 24/25(1974), 656.
- [5] G. V. Bukin *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 52(1981), 537.
- [6] P. Hartman *et al.*, *Acta Cryst.*, 8(1955), 49; 521.
- [7] E. F. Farrell *et al.*, *Amer. Miner.*, 48(1963), 804.

THE GROWTH HABITS OF ALEXANDRITE CRYSTAL

MA XIAO-SHAN LU JIA-JIN QIAN ZHEN-YING

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

ABSTRACT

The a , b and c axis alexandrite crystals have been grown by Czochralski technique. We have determined the orientations of all developing facets in the crystals by means of x-ray and optical methods, and hence determined their Miller indices. According to the PBC theory, we explained the relations between morphology of alexandrite crystal and its structure.