

BGO 大单晶宏观缺陷的研究*

殷之文 薛志麟 胡关钦 谢幼玉
苏伟堂 王效仙 古佩新 张仲猷**

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

应用光学显微镜、扫描电镜、电子探针、X光衍射分析、原子吸收分光光度计等,对BGO大单晶生长中最常出现并严重影响晶体光学质量的宏观缺陷进行了研究。观察表明,晶体生长过程中,随生长条件的变化,这些宏观缺陷的形貌特征是不同的。本文对这些宏观缺陷的形成机理和克服方法进行了探讨,并在实践中得到良好效果。

关键词: BGO 晶体; 晶体生长; 缺陷; 布里奇曼生长法

一、引 言

1973年Weber^[1]发现 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (下简称BGO)晶体的闪烁性能以来,已在不少领域得到广泛应用。1985年西欧核子研究中心(CERN)以丁肇中为首的LEP₃合作组计划用BGO建造大型量能器,与上海硅酸盐研究所协商并签署合同于1988年6月前由该所向CERN提供7840根规格为 $2 \times 2 \times 24 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$ 的BGO大单晶,从此BGO晶体在高能物理领域开创了广泛的应用前景。对于BGO的缺陷已有人作过一些研究^[2-5],但均局限于实验室阶段提拉法生长实例。本文着重结合下降法生长BGO大单晶的中间实验实际,针对晶体中容易发生且严重影响晶体质量的宏观缺陷进行探讨。

二、实 验 观 察

1. 生长条件

原料按BGO化学计量称量混匀,铸锭。然后装入铂坩锅,置于自制的下降法生长炉中。待熔料接种后,以一定速度下降,生长方向为(100)。控制温度波动在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 内。

2. 晶体中的三种宏观缺陷

(1) 突然断电引起炉膛急速降温、重新升温生长后,在晶体的垂直方向上就会出现一灰黑层,如图1。另外,若工艺条件掌握不好时,在晶种熔化线上方也会出现厚约2~3 cm的灰黑层。

(2) 生长工艺技术指标合理且原料杂质含量较少,可以长出透明无散射的晶体。杂质

* 1989年12月1日收到,1990年3月16日修回。

** 参加本工作的还有华素坤,赵元龙,徐力,潘志雷等同志。

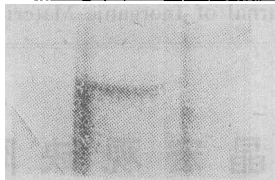


图 1. 灰黑层晶体

Fig. 1. Crystal with a dark-coloured layer

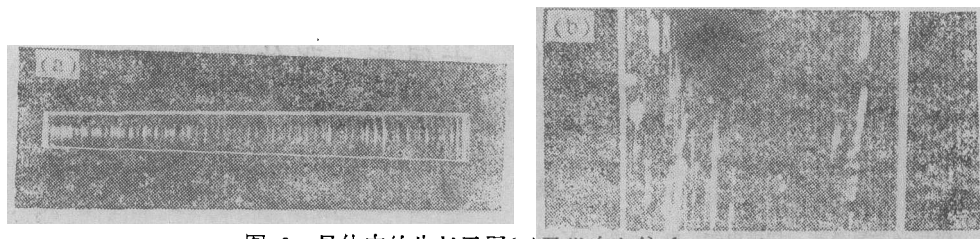


图 2 晶体中的生长云层(a)及纵向条纹(b)

Fig. 2. Crystals with growth striations (a) and with longitudinal stripes(b)

含量较高,且温度控制偏低,晶体上就出现淡黄色的生长云层。有时还观察到沿生长方向伸展的发散束状的纵向条纹(图 2)。

(3) 生长过程机械振动引起散射层。

以上三种宏观缺陷都会引起光散射和吸收,严重降低晶体的光透过程。

3. 实验方法

将晶体样品沿生长方向或垂直生长方向分别切片抛光。在 Carlzeiss 光学显微镜、Bs 300 型扫描电镜下观察,并在 JCSA 型电子探针仪作背散射电子成份、X 射线面扫描及探针分析。灰黑层晶体样品经 HCl 加热处理溶去 BGO,过滤后将残渣进行 X 射线衍射分析。将原料、晶体及晶体尾部急冷,熔体用原子吸收分光光度计进行杂质分析。

三、实 验 结 果

1. 晶体灰黑层包裹体形态

如图 3 所示,在透光显微镜下观察,晶体灰黑层由许多规则和不规则形状的包裹体组成。三角形、四方形等包裹体分布在灰黑层的上部,而不规则形状包裹体分布在中下部。在底层它们相互联结成珊瑚状(图 4)。在反光显微镜下观察,它们都呈亮黄色。图 5 为抛

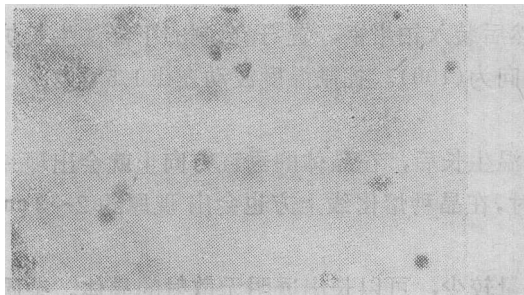


图 3 灰黑层晶体的透光显微照片($\times 600$)
Fig. 3. Transmitting microphotograph of the dark-coloured layer in crystal ($\times 600$)

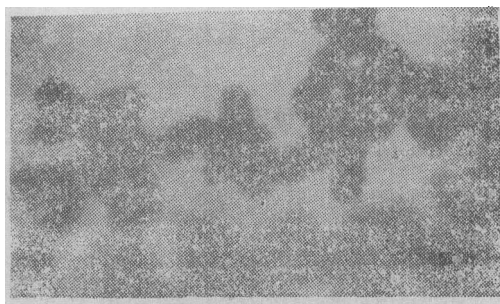


图 4 灰黑层底部珊瑚状包裹体($\times 2000$)
Fig. 4. Coral-like inclusions in the bottom of a dark-coloured layer in crystal ($\times 2000$)

光晶片经 HCl 腐蚀并蒸金后, 在扫描电镜下观察到的包裹体形貌。包裹体周围 BGO 基体被 HCl 腐蚀后呈现出小丘形貌, 而未被腐蚀的包裹体显露出三个锥面。锥的顶面上有一些文象腐蚀坑。背散射电子成份表明灰黑层包裹体比周围 BGO 基体有更高的平均原子序数(图 6 a)。X 射线面扫描(Pt, La)测定结果表明, 这些包裹体主要为 Pt 元素(图 6 b)。电子

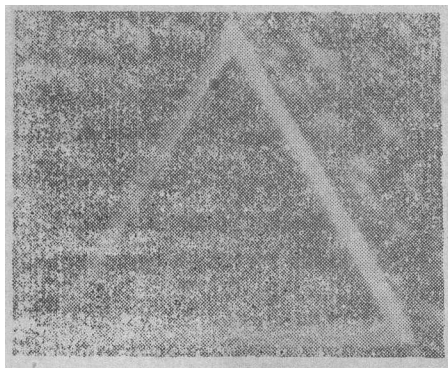


图 5 灰黑层晶体包裹体的 SEM 图象(×40000)

Fig. 5. SEM image at high magnification of the inclusions in the dark-coloured layer of crystal (×40000)

探针及残渣 X 光衍射分析表明灰黑层包裹体除 Pt 以外还含有少量的 Bi_2O_3 。

2. 原料不纯, 控温偏低形成的生长云层, 在光学显微镜下观察, 是一些沿生长方向延伸的瓢状包裹体(图 7)。其扫描电镜形貌, 背散射电子成份像及 X 射线扫描如图 8、9。电子探针分析表明, 这种散射颗粒含有较多 Mg、Ca、Si、Al 等杂质。

在透光显微镜下观察纵向条纹为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 的圆柱形, 长度有时达 10 cm 以上。这些条纹在横截面上分布不均匀, 一般丛集在某一局部部位上。条纹一直伸展到晶体顶部, 有的延伸终止于晶体侧面。

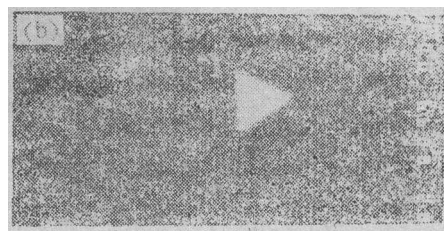
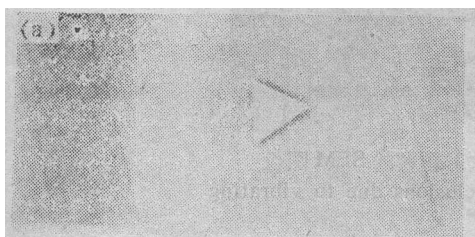


图 6 灰黑层包裹体的电子探针背散射电子成份像(a)及 X 射线面扫描(Pt, La)(b)(×2000)
Fig. 6. Back scattering electron microprobe image of inclusions in the dark-coloured layer(a), and X-ray area scanning(Pt, La)(b)(×2000)

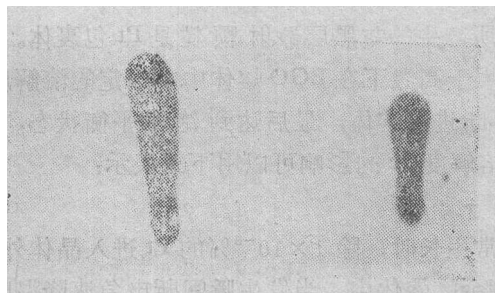


图 7 生长云层中的包裹体(×600)
Fig. 7. Inclusions in growth striation (×600)

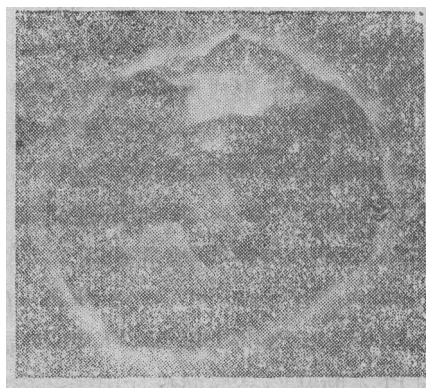


图 8 生长云层中包裹体的扫描电镜照片(×2000)
Fig. 8. SEM microphotograph of the inclusion in growth striation (×20000)

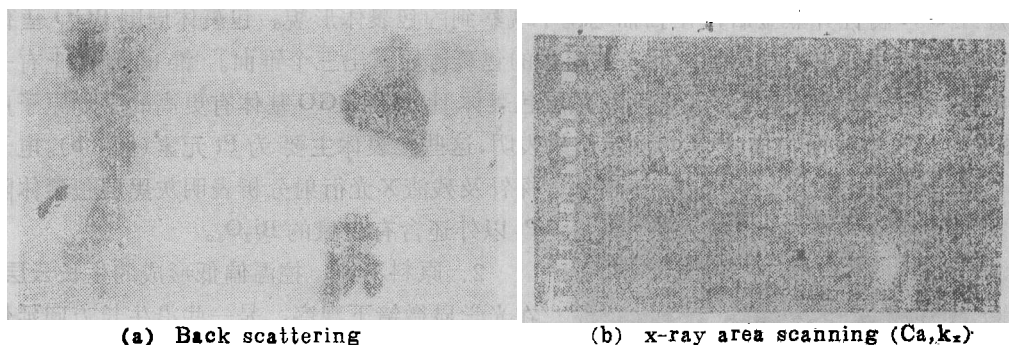


图 9 生长云层中包裹体的电子探针图象 ($\times 1000$)
Fig. 9. Electron micro probe image of inclusions in growth striation ($\times 1000$)



图 10 振动产生的散射颗粒的 SEM 图像
Fig. 10. SEM image of inclusions due to vibrating

3. 生长过程震动所产生的散射层, 在扫描电镜下观察其 散射 颗粒呈椭圆形, 边界较光滑, 互相不连结(图 10)。电子探针分析表明在散射颗粒中含有较多的 Al。

四、讨 论

1. 晶体灰黑层形成原因和消除方法

从以上实验结果确定, 断电降温在晶体中所产生的灰黑层散射 颗粒是 Pt 包裹体。为了解释以上结果可作以下讨论。生长用的铂坩埚于高温下在 BGO 熔体中有一定的溶解度, 熔体长期对流腐蚀作用, 会使 Pt 从坩埚表面不断进入熔体, 最后达到 饱和平衡状态, 铂坩埚腐蚀严重时, 甚至会穿孔致漏。温度 t 对溶解度 xc 的影响可以用下式表示:

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

从表 1 可知 Pt 的分凝系数 $K < 1$ 。晶体正常生长时, 除 $1 \times 10^{-5}\%$ 的 Pt 进入晶体外, 其余的 Pt 不断从结晶界面排斥出来, 浓缩到剩余的熔体中。当发生瞬间断电急速降温时, Pt 在熔体中的溶解度 xc 也随之降低, 使熔体趋于饱和状态。从成核速率 I 的关系式:^[6]

$$I = v_0 n_s N^* \exp(-\Delta G_c/RT) \exp(\Delta U/KT) \quad (2)$$

$$\Delta G_c = -\frac{4}{3}\pi R_c^2 \sigma \quad (3)$$

$$R_c = \sigma U / RT \ln(x_s/x_o) \quad (4)$$

式中 ΔG_c 为达到临界晶核尺寸时的自由能变化, R_c 为核的临界半径, x_s 为溶液浓度, x_o 为平衡时浓度。 ΔG_c 随饱和度增加而减少, 而且又在对数项内, 所以核化速率 I 对过饱和度极为敏感。当过饱和度较小时, 核化速率几乎为零。当它达到某一临界值时, 核化速率突然变得很大。此时的过饱和度为临界过饱和度, 相当于体系的亚稳态遭破坏。在不稳定区, 即使无晶核, Pt 也能自发析晶, 迅速脱溶沉淀, 互连接成滴状, 珊瑚状的 Pt 包裹体。由于 Pt 的比重为 21 g/cm^3 、大于 BGO 比重, 所以这些包裹体沉到熔体的底部, 密集于结晶界面上方。而在亚稳态, 过冷度较小, 不能自发结晶, Pt 析晶速度较慢, 容易成为有规则的外形。Pt 为立方面心晶体结构, 根据布喇菲法则, 出现在晶体形态中的单形比重依次为 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$, 则 Pt 包裹体的外形较多的表现为正四面体, 正方体。在切片抛光面上则表现为三角形、四方形等。根据晶体生长粗糙突变界面模型, 大多数金属的杰克逊因子 $\alpha < 2$, 界面呈粗糙面状态, 析晶生长速度快, 常出现枝蔓状, 容易把杂质包容进去。图 5 中三角锥顶抛光面上的文象形貌, 可能就是被 Pt 析晶时包容进去的 Bi_2O_3 。经酸处理去除后显现出的腐蚀坑。

表 1 杂质含量分析结果

Table 1. Analysis results for impurity contents

Sample	Impurity ($\times 10^{-5}\text{wt}\%$)								
	Mn	Cu	Cr	Co	Mg	Ca	Si	Al	Pt
1.Raw material	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	5.0	10.0	2.0	
2.Top crystal	1.0	6.0	4.0	3.0	5.0	2.0	34.0	5.0	1.0
3.Top surplus melt	15.0	130.0	3.2	8.0	32.0	24.0	47.0	90.0	62.0

根据灰黑层包裹体形成机理, 我们通过三条途径加以克服:

(1) 晶体生长过程中遇到某些外来物体, 晶面会有一种排斥外来异物的力量, 这点已被许多实验所证实^[7~9]。这种力量称为结晶压力 π 。Хаймов-Молбков 提出^[10]:

$$\pi = -\Delta TQ/T_oV_M \quad (5)$$

式中 ΔT 为过冷度, T_o 为熔点的绝对温度。 V_M 为晶体摩尔体积, Q 为摩尔析晶潜热。式中表明结晶压力与过冷度成正比。图 11 表示 H 和 K 两根晶体从 a 下降到 b 相同的距离, 由于 H 有较大的熔体温度梯度, 就产生了更大的过冷度 ΔT 。因此如能在生长界面前熔体中造成较大的温度梯度, 就能产生较大的结晶压力来消除灰黑层。在我们的实验中, 当梯度达到 66°C/cm 时, 在熔化线上方不存在灰黑层, 包裹体都被排到晶体的侧面。当熔体梯度只有 10°C/cm 时, 在熔化线界面上方产生了 $2\sim 3 \text{ cm}$ 厚的灰黑层。在掺 CsI 的碘化铊晶体生长中, 也存在对梯度敏感现象^[11]。

(2) 根据式(1), Pt 的溶解度随 t 升高而增大, 有可能将灰黑层重新送入高温区, 使包裹体重新溶解, 通过对流扩散均匀地稀释到整个熔体中, 从而消除灰黑层。消除灰黑层后的晶体在 420 nm 的透光率提高了 35%(图 12)。

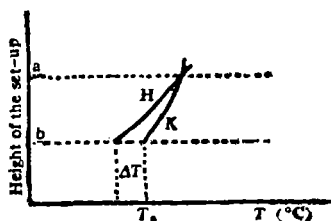


图 11 示意图表明较大的温度梯度造成较大过冷度 ΔT

Fig. 11. Schematic map showing that the greater the temperature gradient, the greater the supercooling ΔT

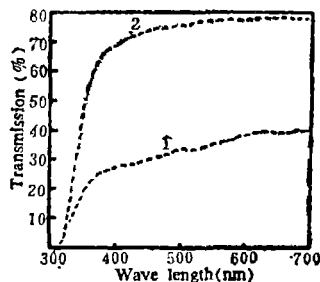


图 12 灰黑层消除前后晶体的透光率

Fig. 12. Comparison between spectral transmissions of crystals

1. Crystal with a dark-coloured layer
2. Crystal after eliminating dark coloured layer

(3) 防止在晶体中出现含铂的灰黑层, 最重要的一点是在整个晶体生长过程中保持稳定均衡的温度分布场, 使温度场的波动始终 $< 0.5^{\circ}\text{C}$ 的范围。换句话说就是要绝对避免由于断电或其它原因使炉子温度场产生大幅度变动的种种因素, 一旦发生这种情况, 那就得采用升温措施使这段灰黑层晶体重熔后重新生长。

2. 组分过冷散射颗粒及纵向条纹形成机理及消除方法

比较图 5~6、8~9, 可以看到生长云层散射颗粒和灰黑层中的包裹体有着完全不同的特征形貌。其形成机理也不同。从表 1 可以看到晶体尾部熔体中的 Mg、Al、Ca、Si 等杂质离子浓度均比晶体中浓度高, 其杂质的分凝系数 $K < 1$ 。在晶体生长过程中, 这些杂质离子通过固液界面排泄到熔体。由于所排泄的杂质来不及均匀地扩散到整个熔体中去, 而在固液界面前沿形成了狭窄的过冷区。生长界面的稳定性遭破坏, 形成胞状界面。在垂直生长方向切片上, 我们确实观察到了这种胞状组织。由于生长界面上浓度起伏, 往往在某些部位生长较快, 在这些部位不仅向前排泄杂质, 而且向四周排泄杂质。从而增加了侧面的杂质浓度, 更加加剧了组分过冷。当温度波动, 生长速度快时, 四周饱含杂质的熔体就有可能包裹在晶体内, 成为散射颗粒。

纵向条纹起因有两种。一是起始于晶种: 在垂直生长方向的抛光切片上、在晶种相应部位观察到小角晶界组织(图 13)。我们认为小角晶界可以看作是一列等距排列的刃型位错所组成, 这些位错在晶体退火或冷却过程中往往会获得足够的热激发而发生移动而形成小角晶界^[6]。在生长界面上露头的位错, 随生长界面的推移, 位错线必将沿着使生长层弹性能为极小的方向延伸^[12]。在生长初期, 整个熔体的杂质含量不高, 肉眼不一定能观察到纵向条纹的存在。但随着生长界面不断推移, 剩余熔体中的杂质含量成倍增加, 从界面上排泄出的杂质就容易在晶格失配的缺陷部位浓集^[13], 从而形成纵向条纹。纵向条纹另一个起因是来自于组分过冷滴状包裹体(图 14 右下部)。由于 BGO 熔体比容小于晶体, 随温度降低包容在晶体内的包裹体体积要增大, 在晶体内造成应力。有可能是这种应力形成新的位错, 然后小角晶界发展延伸, 熔质在晶界部位浓集, 而发展成宏观的纵向条纹。

为了消除生长云层和纵向条纹, 必须严格选择原料和防止配料、装坩等过程中引入 Ca、Mg、Si、Al 等杂质。在热区适当提高熔体温度梯度, 选择合适的生长速度, 消除引起组分过冷条件^[12]。另外必须挑选优良无缺陷的晶体作为籽晶。

3. 震动所产生的散射颗粒, 电子探针分析表明含有较多的 Al, 这可能是细磨抛光过程嵌入的磨料。我们推断这些散射颗粒是气泡。在晶体正常生长情况下, 一般只能在晶体表面观察到气泡。有可能是由于震动, 坩埚相对位置迅速变化, 局部范围快速生长, 来不及排斥到晶体侧面的气泡被封闭在晶体内形成散射颗粒。引下管大小不均和隔板相摩擦, 机械传动故障、变速等意外振动均会引起这种散射层, 都应加以避免。

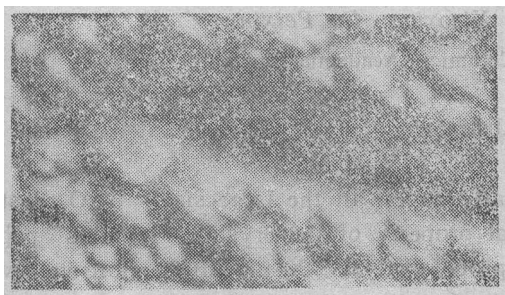


图 13 籽晶上的小角晶界组织($\times 40000$)

Fig. 13. Low-angle grain boundary in the crystal seed ($\times 40000$)



图 14 BGO 晶体中纵向条纹方向(100)($\times 300$)

Fig. 14. Longitudinal stripes in BGO crystal, Orientation (100)($\times 300$)

结 论

BGO 的宏观缺陷随成因机理不同而有不同的形貌。晶体灰黑层, 其散射颗粒是 Pt 包裹物, 可以通过增大生长界面结晶压力, 重熔处理加以消除。生长云层中的散射颗粒是由于组分过冷而包容在晶体内的熔体。纵向条纹则是由于小角晶界随生长界面的推移延伸、杂质填充而形成。对于这些缺陷应提高原料纯度, 调整温场, 挑选籽晶加以克服。

感谢钱惠君、潘东生、徐月英、吴兴风等同志为本工作做了电子探针、扫描电镜、X-光衍射、原子吸收分光光度计分析工作。

参 考 文 献

- [1] Weber, M. J. et al.: J. Appl. Phys., 44, 1973:5496
- [2] Barnes, R. G. L.: J. Crystal Growth, 69, 1984:248
- [3] Horowitz, J. A. et al.: J. Crystal Growth, 78, 1986:121
- [4] 蔡起善等: 压电和声光, 6, 1982:38
- [5] Fan Shiji, et al.: "Intern. Workshop on Bismuth Germanate", Princeton Univ. Dept. of Physics, Editor: C. Newman Holmes. Nov. 1982:103
- [6] 张克从、张乐谔:《晶体生长》, 科学出版社, 1981:68、82、119
- [7] 林成天等: 硅酸盐学报, (2) 1984:137
- [8] Bolling, G. F. et al.: J. Crystal Growth, 56, 1971:10
- [9] Uhlmann, D. R. et al.: J. Appl. Phys., 35, 1964:2986
- [10] 四川大学物理系教材:《晶体学》, 四川大学编印, 1975:402
- [11] 林樽达等:《第7届、第四届全国激光晶体学术会议论文集》, 激光与红外编辑部, 九江, 1986: D₁₀

[12] 闵乃本:《晶体生长的物理基础》,上海科学技术出版社,1982:203,459

[13] 仲维卓:《人工水晶》,科学出版社,1983:210

Studies on the Macro-Defects in BGO Single Crystals

Yin Zhiwen Xue Zhilin Hu Guangin Xie Youyu

Su Weitang Wang Xiaoxian Gu Peixin

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

Different types of macro-defects usually appear in the large size BGO crystals grown. It can seriously affect the optical property of the crystal. In this paper, optical microscopy, SEM, electron microprobe analysis, X-ray diffraction etc were used to study the appearance and mechanism of formation of these different types of macro-defects. The methods for elimination of these defects were also discussed.

Keywords: BGO crystal; Crystal growth; Defects; Bridgman growth method