

YAG 晶体位错密度分布及蚀坑形貌

张 瑞^{1,2}, 梅大江¹, 石小兔^{2,3,4}, 张庆礼^{2,3,4}, 马荣国^{2,3,4}, 张俊蕊^{2,3,4}, 窦仁勤^{2,3},
孙贵花^{2,3}, 王小飞^{2,3}, 张德明^{2,3}, 高进云^{2,3}

(1. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620; 2. 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031; 3. 先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230037; 4. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘 要: YAG 晶体在光电子领域有着重要的应用, 晶体生长的缺陷控制是需要解决的瓶颈问题。本工作研究了缩颈和无缩颈提拉法生长的 YAG 晶体的位错形貌及密度分布, 通过对 YAG 晶体进行抛光、浓磷酸位错腐蚀和金相显微镜分析研究, 发现 YAG 晶体的头部位错密度最大, 等径处的位错密度最小, 延伸至收尾处位错密度略升高, 缩颈结束收细直径的地方位错密度显著降低; 分析了不同晶向的 YAG 位错腐蚀坑形貌, 由表面模型计算了 YAG 各晶面的表面能, 结果表明: YAG 晶体位错蚀坑相对稳定的外露面为(110)和(112)面。通过极射投影图进一步说明了(110)和(112)面的稳定性及其与晶面的位置关系是决定位错腐蚀坑形貌的重要原因。

关键词: 钇铝石榴石; 位错蚀坑; 各向异性; 表面能; 极射投影

中图分类号: O722+2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1396-10

网络出版时间: 2023-05-16



Dislocation Density Distribution and Etch Pit Morphology of Yttrium Aluminium Garnet Crystal

ZHANG Rui^{1,2}, MEI Dajiang¹, SHI Xiaotu^{2,3,4}, ZHANG Qingli^{2,3,4}, MA Rongguo^{2,3,4}, ZHANG Junrui^{2,3,4}, DOU Renqin^{2,3},
SUN Guihua^{2,3}, WANG Xiaofei^{2,3}, ZHANG Deming^{2,3}, GAO Jinyun^{2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;
2. Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China;
4. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Yttrium aluminium garnet (YAG) crystals have applications in optoelectronics, and the defect control of crystal growth is a bottleneck problem to be solved. In this work, the dislocation etch pit morphology and density distribution were investigated in YAG crystal grown by the Czochralski method with and without necking technology, and the YAG crystal samples were polished and etched with phosphoric acid. The dislocation etch pits were photographed by a metalphase microscope. The results show that the dislocation density of YAG crystal is the maximum in the initial shoulder part and the minimum in the cylinder part, as well as a little greater at the end part. The dislocation density in necking end is reduced. In addition, the YAG dislocation etch pit of different crystal directions was analyzed, and the surface energy of each YAG crystal surface was calculated, indicating that the relatively stable plane of YAG etch pit is (110) and (112). Based on the analysis by the stereographic projection, the lattice plane stability of (110) and (112) and their position relation to other lattice planes are the important reasons for the formation of etch pit morphology.

Keywords: yttrium aluminium garnet; dislocation etch pit; anisotropy; surface energy; stereographic projection

YAG 晶体是目前综合性能最为优越的激光晶体材料, 也是当前最重要的高平均功率激光增益介

质。YAG 低热负荷、高效、高功率的特性可以满足大功率固体激光器的使用要求, 所以 YAG 晶体的生

收稿日期: 2022-11-02。 修订日期: 2022-11-24。

基金项目: 国家自然科学基金(51802307); 先进激光技术安徽省实验室开放研究基金(AHL 20220 ZR04)。

第一作者: 张 瑞(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 梅大江(1982—), 男, 博士, 副教授。

张庆礼(1973—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-11-02. Revised date: 2022-11-24.

First author: ZHANG Rui (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 3322408502@qq.com

Correspondent author: MEI Dajiang (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

ZHANG Qingli (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: meidajiang@163.com; zql@aiofm.ac.cn

长具有重要的应用价值^[1]。由于籽晶遗传、热振动、热应力、熔体流动等因素,在大尺寸 YAG 晶体的生长过程中会出现位错缺陷,影响了晶体使用性能。因而有必要研究如何改善 YAG 晶体的生长工艺,生长出低位错或无位错的高质量 YAG 晶体^[2]。化学腐蚀法是目前测量低位错密度晶体位错缺陷的常用的方法,实验证实^[3-13],在利用化学腐蚀法测量晶体位错密度时,不同的晶向呈现出不同的位错腐蚀坑形貌,这是无机晶体材料所具有的共性。

本工作探究了 YAG 晶体位错密度分布及形貌,解释了 YAG 位错蚀坑的形成机理。

1 实验

1.1 样品准备

在提拉生长硅单晶时,采用缩颈工艺可显著减少位错密度,YAG 相比硅单晶,具有更高的熔点、硬度及密度,元素种类多、晶体结构复杂。提拉法生长 300 mm 硅单晶^[14-15]时,一般缩颈直径应为 4~7 mm,缩颈长度在 200~300 mm 左右。YAG 晶体

密度更大,缩颈直径大于硅单晶,因此所生长的 YAG 缩颈前增加了一小段扩肩生长,扩肩至直径约 40 mm,然后进行缩颈,缩颈直径为 25 mm,缩颈长度在 30 mm 左右。生长 YAG 与生长单晶硅的工艺存在较大差异,关于缩颈工艺在 YAG 晶体中对位错的影响有必要进行深入研究。本工作所生长的缩颈和无缩颈的 YAG 晶体在放肩、等径、收尾时均采用相同的工艺,晶体生长时提拉速度为 0.5~2.0 mm/h,转速为 1~6 r/min,仅增加了缩颈工艺,其余样品取样位置相同,分别为放肩结束处、等径开始处、收尾处,取样时避开了中心位置,位错密度测试时所采用的均为(110)面的样品。样品定向切割后将取得的晶片上下 2 个面研磨抛光,晶片尺寸约 1 mm×10 mm×10 mm。取样示意图如图 1 所示。图 1a、图 1b 分别代表无缩颈工艺和有缩颈工艺的晶体棒取样示意图。此外,还对 YAG 晶体进行了(110)、(111)、(100)面 3 个方向的定向切片,用以研究位错蚀坑的各向异性。实验仪器和试剂主要有浓磷酸、纯水、烧杯、电加热炉、金相显微镜^[16]。

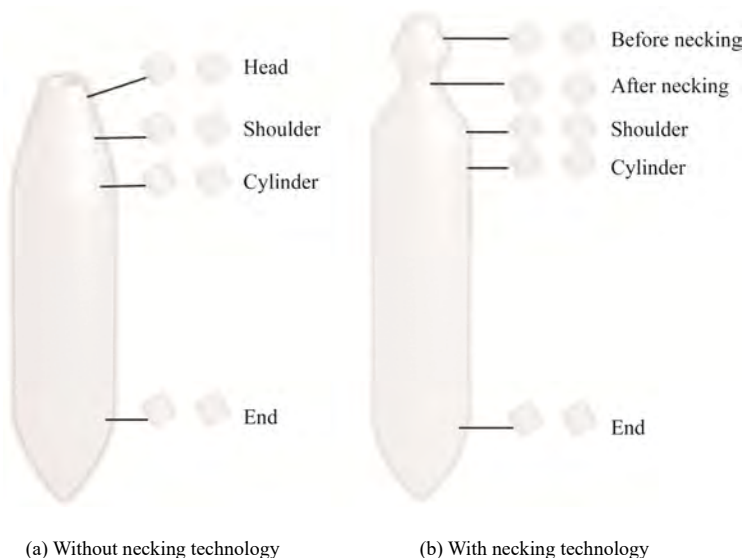


图 1 晶片取样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of YAG sample

1.2 化学腐蚀观察位错

晶体中缺陷附近的晶格将发生畸变,其原子偏离正常格点的位置且不稳定,可通过化学腐蚀剂来显示晶体缺陷,如位错、小角晶界、位错排等。缺陷在晶体表面露头的地方腐蚀速率较大,从而在该处形成蚀坑,蚀坑的数目、形状可通过金相显微镜拍照进行分析,研究晶体位错缺陷。将抛光后的样品依次放入烧杯中,然后倒入适量的浓磷酸,打开电加热炉,加热至 300 ℃,恒温时间为 30 min,然

后关闭电加热炉的开关,用镊子取出样品,冷却至室温后用金相显微镜观察位错形貌、密度等,并分别拍照和记录。然后重复上述实验过程,腐蚀 30 min 后,在金相显微镜下观察位错形貌、密度等,直到位错形貌清晰可辨认。记录腐蚀前后样品的厚度变化,腐蚀时长。依据 GB/T 34481—2017《低位错密度锆单晶片腐蚀坑密度(EPD)的测量方法》^[17],在样品的正反面均匀取点并各拍 37 张照片,根据每张照片的平均位错个数来计算该样品的位错密度,缩

颈后部分区域位错密度偏小, 为降低取样偶然性带来的误差, 低位错密度处的取样数量提高了 3 倍, 即取样 111 个位置后再取平均值。位错密度计算方法为: 根据显微镜的放大倍数, 确定观测视域的面积 S 和在该视域内统计缺陷蚀坑数目 N , 则缺陷密度 σ_s 的计算公式为 $\sigma_s = N/S$ 。

2 结果与讨论

2.1 提拉法 YAG 晶体中的位错密度分布特征

计算了 YAG 晶体各处样品的位错密度, 表 1 和表 2 分别对应图 1 中取样示意图(图 1)的 a 与 b 位错密度分布。对比表 1、表 2 可以看出, YAG 单晶等径部位的位错密度最低, 头部位错密度最高, 缩颈前后虽位错密度相对较高, 但缩颈后位错密度略有降低, 增加了缩颈工艺后, 所生长的晶体在放肩处的位错密度显著降低, 说明大量位错终止在缩颈与放肩之间的细颈处。无缩颈、有缩颈工艺生长出的 YAG 晶体在等径处的位错密度分别为 52 、 44 cm^{-2} , 所生长出的 YAG 晶体质量较高。

图 2 为无缩颈工艺的样品位错坑数量分布统计图。由图 2 可知, 除放肩位置位错坑略多外(对应表 1 的平均值), 头部与收尾处位错分布规律及位错密度平均值一致, 等径处拥有最低的位错密度, 整体位错密度也偏低, 无异样点。

图 3 和图 4 为有缩颈工艺的样品位错坑数量分布统计图, 其平均值见表 2。对比图 3 中缩颈前后位置的位错分布特征可以确定, 缩颈后位错密度较高处的应力得到释放, 局部位错密度降低。由图 4 可以看出, 放肩、等径、收尾处的位错密度分布规律较为类似, 绝大多数区域无位错, 放肩处个别位置有局部位错, 密度略高于等径、收尾处的局部位错。对比图 2 和图 4 可知, 缩颈工艺处理后, 显著降低了放肩处的位错密度(538 /cm^2 降低至 90 /cm^2)。

表 1 不同区域样品的位错密度(无缩颈)

Table 1 Dislocation density of samples without neck in different regions

Sampling location	Head	Shoulder	Cylinder	End
Dislocation density/ cm^{-2}	142	538	52	142

表 2 不同区域样品的位错密度(有缩颈)

Table 2 Dislocation density of samples with neck in different regions

Sampling location	Before necking	After necking	Shoulder	Cylinder	End
Dislocation density/ cm^{-2}	7 417	5 931	90	44	46

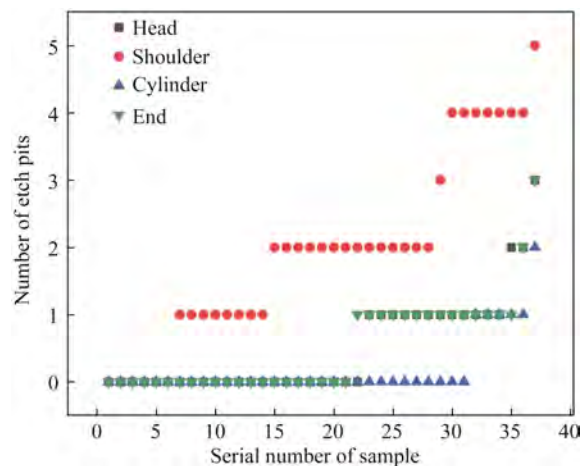


图 2 样品无缩颈位错分布图

Fig. 2 Dislocation distribution diagram of sample without necking technology

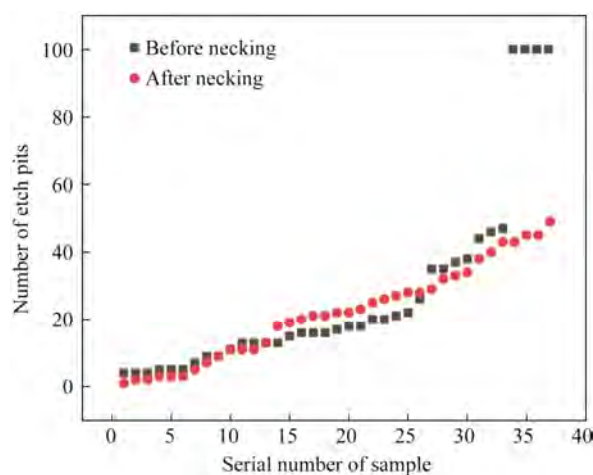


图 3 样品缩颈位置位错分布图

Fig. 3 Dislocation distribution diagram of sample at the neck position

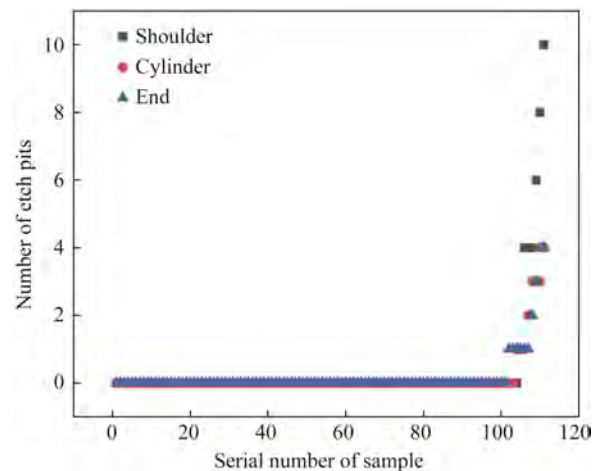


图 4 样品带有缩颈工艺位错分布图

Fig. 4 Dislocation distribution diagram of sample with necking technology

等径、收尾处无位错区域占比显著降低,等径处平均位错密度也相对较低,缩颈工艺降低了 YAG 晶体的整体位错缺陷数量。

2.2 YAG 位错腐蚀坑形貌特征

位错蚀坑的形状不仅与晶体结构和位错类型有关,还和腐蚀表面和位错走向间夹角有关,腐蚀速率受到温度、腐蚀剂浓度、腐蚀时间等影响。实验表明^[3-13],YAG 样品(111)面的位错侵蚀坑形状多为三角锥形,(110)面的位错侵蚀坑形状多为菱形,(100)面的位错侵蚀坑形状多为正方形,这与 YAG 晶体属于立方晶系的晶体结构有密切关系。

图 5~图 7 为经过位错腐蚀实验后的位错整体形貌(样品取自有缩颈工艺的缩颈后位置)。图 5 为(100)面的位错蚀坑整体形貌,以方形腐蚀坑为主,也有少量矩形腐蚀坑,腐蚀坑较浅,蚀坑主体由四面斜坡和底部平面构成。图 6 为(110)面的位错蚀坑整体形貌,腐蚀坑的外形为菱形轮廓,此处的位错形貌较为单一,有四面斜坡构成未见底部平面,这是(110)面腐蚀坑的最常见外形。图 7 为(111)面的位错蚀坑整体形貌,可见其有明显的三角形轮廓,由 3 面三



图 7 YAG 晶体(111)面位错蚀坑整体形貌特征
Fig. 7 Etch pits morphology of (111) surface of YAG crystal

角形的斜坡构成,底部为三角锥形尖底,未见底部平面,这是(111)面最常见的位错蚀坑轮廓。

图 8 为(111)面位错蚀坑形貌。由图 8 可以看出,YAG 单晶(111)面位错蚀坑呈现三角锥状,外部有浅色边缘。图 9 为(100)面位错蚀坑形貌。由图 9 可以看出,位错蚀坑外轮廓方形,由四面斜坡构成。图 10 为(110)面蚀坑形貌。由图 10 可以看出,外形呈菱形凹坑,主体由 4 个斜坡面组成,部分蚀坑底部有半侧较深的 V 型坑面。

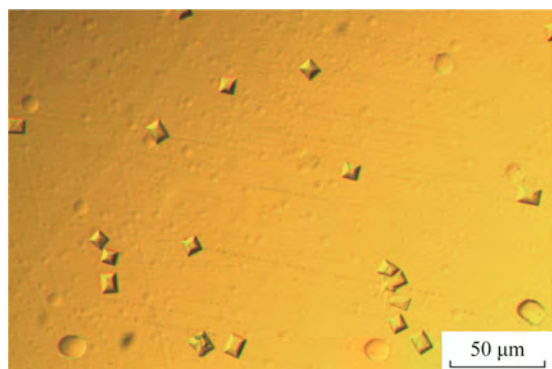
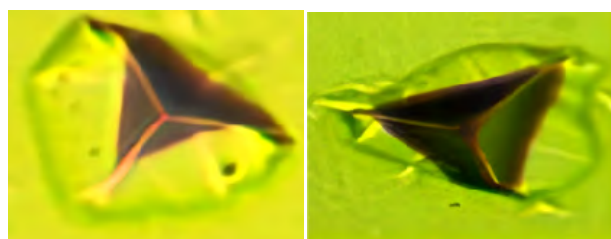


图 5 YAG 晶体(100)面位错蚀坑整体形貌特征
Fig. 5 Etch pits morphology of (100) surface of YAG crystal



(a) Etch pit 1 (b) Etch pit 2

图 8 YAG 晶体(111)面单个腐蚀坑形貌^[18]
Fig. 8 Individual etch pits morphology of (111) surface of YAG crystal^[18]

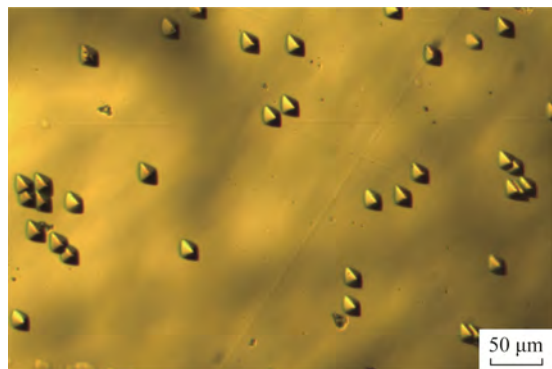


图 6 YAG 晶体(110)面位错蚀坑整体形貌特征
Fig. 6 Etch pits morphology of (110) surface of YAG crystal

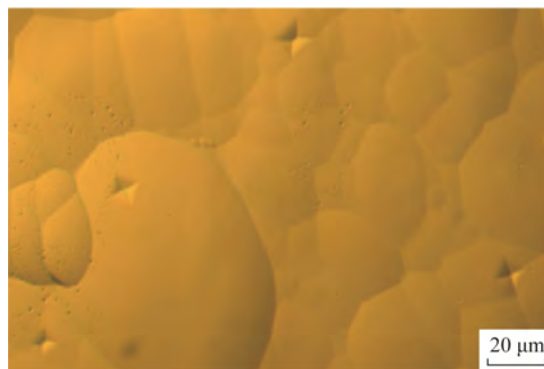


图 9 YAG 晶体(100)面腐蚀坑
Fig. 9 Etch pit of (100) surface of YAG crystal



图 10 YAG 晶体(110)面腐蚀坑
Fig. 10 Etch pits of (110) of YAG crystal

除了常见的三角锥、菱形、方形腐蚀坑外，还存在有其他形貌的腐蚀坑，以(110)面最为多见。图 11 为多种 YAG (110)面腐蚀坑。图 11a 出现了半边陡坡度凹坑；图 11b 出现了平台–陡坡–平台–陡坡–平台状组合凹坑；图 11c 为浅坡–陡坡–平台状组

合凹坑；图 11d 为浅坡–平台状组合凹坑，这些腐蚀坑形态体现了(110)面腐蚀坑形貌的多样性。

此外，(111)面三角形外侧也可能会出现浅斜坡(见图 8)。虽腐蚀坑形貌存在多样性，但其成因满足相同的腐蚀原则：1) 位错缺陷处晶格发生畸变最不稳定，优先发生腐蚀；2) 腐蚀最先沿着位错缺陷处进行，紧接着开始腐蚀正常晶格；3) 位错走向也会影响腐蚀坑形貌，如位错过长、过深；4) 位错缺陷的位置也会影响腐蚀形貌，如位错离表面的深度不一致，会出现大小不一的腐蚀坑。结合文献[19]及大量腐蚀实验，YAG 各晶面的标准腐蚀坑形貌模型总结如图 12 所示(图 12 中浅色代表可能出现的浅斜坡)。

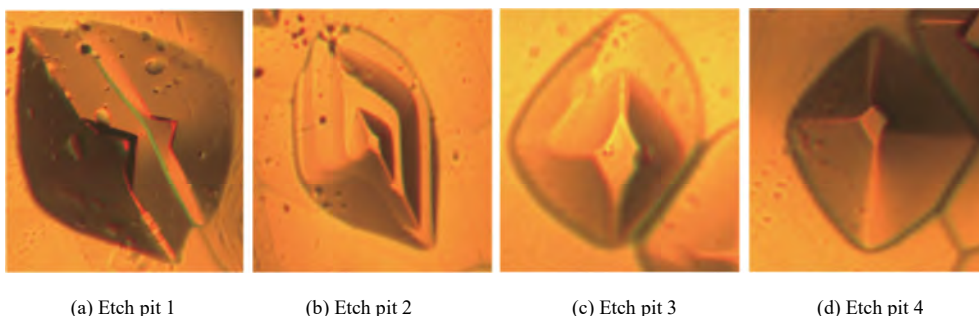


图 11 多种 YAG (110)面腐蚀坑
Fig. 11 Etch pits of (110) surface of YAG single crystal

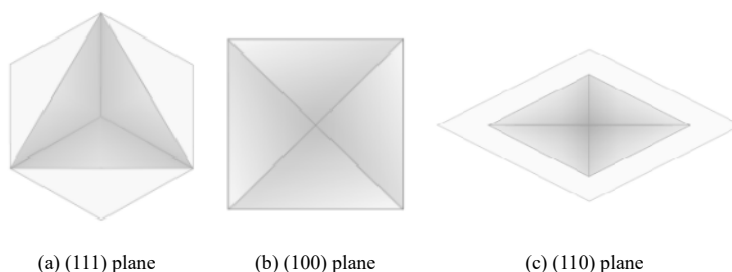


图 12 YAG 晶体位错蚀坑常见形貌
Fig. 12 YAG crystal etch pit morphology

YAG 属于 $Ia\bar{3}d$ 空间群，图 13 为 YAG 晶体惯用胞模型($a=12.024$ Å, ICSD 074607^[20])。由图 13 可以看出，YAG 单晶结构远比普通面心立方或体心立方金属模型要复杂，其中 Al 原子呈现 $Ia\bar{3}d$ 空间群的对称性，可以看出在体心处、面心处均有 Al 原子存在，不同于常规的面心立方或体心立方结构，取此晶胞的八分之一，在其体心处仍旧有铝原子的存在。由于晶体结构的长程有序排列，其所在空间群晶胞的对称性与整块晶体的对称性相一致，也是 YAG 单晶各向异性的来源。

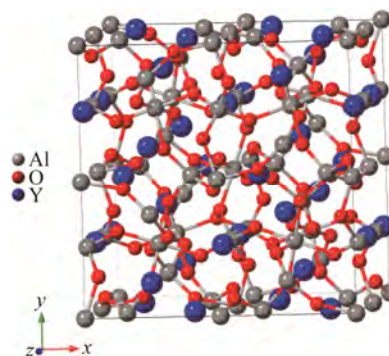


图 13 YAG 晶胞
Fig. 13 YAG cell

图 14 为在一个晶胞中从 $[111]$ 、 $[110]$ 、 $[100]$ 方向观察的结构图。由图 14 可见, YAG 属于 $Ia\bar{3}d$ 空间群, 在 $[111]$ 、 $[110]$ 、 $[100]$ 方向的投影对称群分别为 $p6mm$ 、 $C2mm$ 、 $p4mm$, 其中, $p6mm$ 在投影平面上有 6 次旋转对称轴、2 个相互垂直的对称平面, $p4mm$ 在投影平面上有 4 次旋转对称轴、2 个相互垂直的对称平面, $C2mm$ 在投影平面上有 2 次旋转对称轴、2 个相互垂直的对称平面。比图 14, 可知位错腐蚀坑所显示的对称性和空间群的投影对称性一致, 腐蚀过程为晶体生长的逆过程, 自然生长的晶体存在各向异性, 因此有规则的外形, 而晶体腐蚀也和晶体生长一样, 由于不同晶向的表面原子稳定性不同, 晶体腐蚀过程外表面也是规则排布, 是位错呈规则形状的主要原因。

2.3 YAG 晶体的第一性原理计算

正常晶格中不同晶面热力学稳定性不同, 暴露的斜面表面能相对较低, 腐蚀速率较慢, 即任意晶面任意腐蚀坑的外露面均为热力学稳定晶面。YAG

晶体腐蚀坑的各向异性与其外露表面能量的各向异性有着密切的关系^[18]。下面计算 YAG 各晶面表面能, 以探讨位错起源。

2.3.1 YAG 各晶面的表面能计算与分析 不同于金属单质的简单构型, YAG 晶体结构较为复杂, 3 种类型的原子占据了不同空间位置, 对于不同的截取深度, 展现出不同的外露面。YAG 晶体外露面多样性示意图如图 15 所示, 截取了一系列与 (111) 面平行的外露面, 由于晶胞结构的长程有序性, 平面每移动 1 个周期的深度, 又会出现相同的外露面, 因此这样的外露面数量有限、也是可以统计的。同样, 其他晶面也存在平行的晶面组, 不同的截取深度有着不同的外露面。由于 YAG 外露面的多样性与周期性, 共建立了 40 种不同外露面的 (111) 表面模型, 32 种不同外露面的 (110) 与 (100) 表面模型, 28 种不同外露面的 (112) 表面模型, 选取的表面模型具有该晶面 1 个周期内所有可能存在的外露面。部分表面模型及电荷密度计算结果如图 17~图 20 所示。

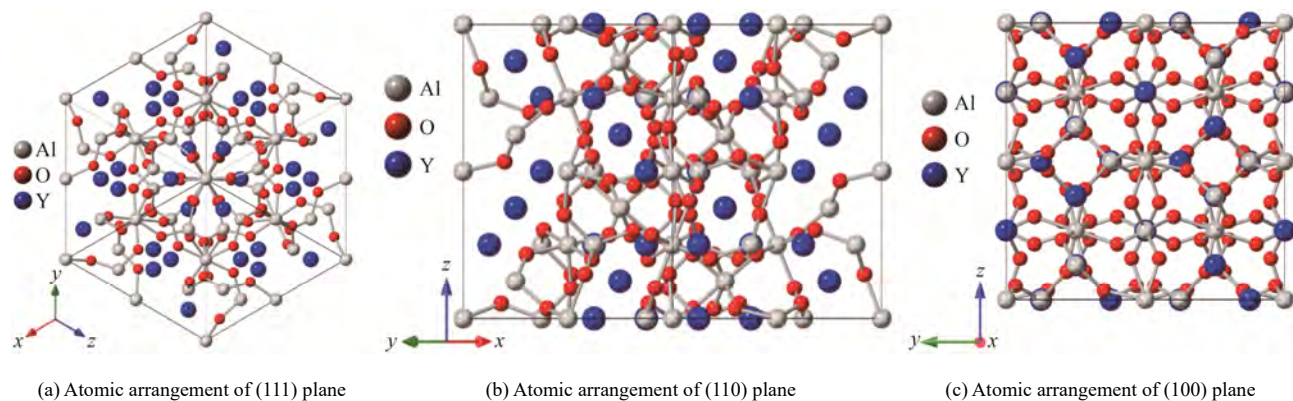


图 14 YAG 不同晶面的原子排布

Fig. 14 Atomic arrangement of the different crystal surface of YAG

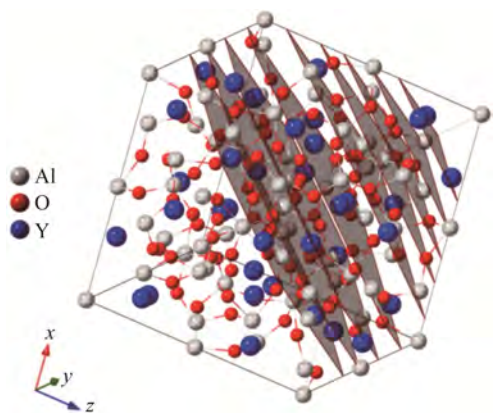


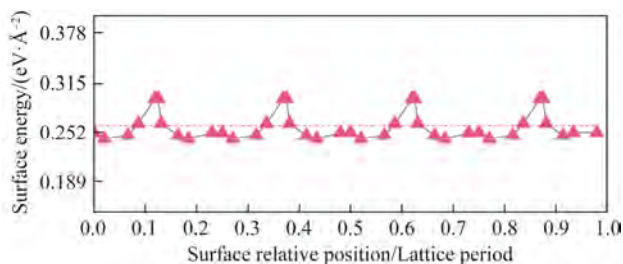
图 15 1 个周期内不同深度处 YAG (111) 方向外露面

Fig. 15 Appearances surface of YAG (111) with the different position during a lattice period

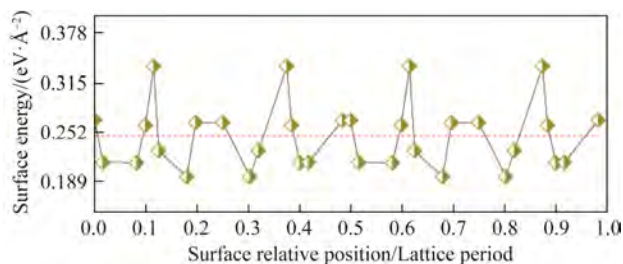
表面能为体块材料切开后单位表面积增加的能量, 计算方法为: 先计算体块模型的体系总能量, 再计算表面模型的体系总能量, 将表面模型与体块模型的总能量做差值得出体系升高的能量, 再除以表面面积的 2 倍即为所求的表面能(体块切开会产 2 个表面)。表面能计算采用了 CASTEP^[21]程序, 参照李贵发^[22]的计算, 采用模守恒赝势与 GGA 近似与来处理交换关联能, 交换关联势采用 PBE 形式, 截断能取 750 eV。几何结构优化时, 所有的能量收敛值设为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 每个原子上的力小于 0.03 eV/Å, 公差偏移小于 0.001 Å, 应力偏差小于 0.05 GPa, 点 K 密度为 $2 \times 2 \times 2$ 。几何结构优化后, 在体块模型的基础上增加一个 10 Å 的真空层即

可得到表面模型。

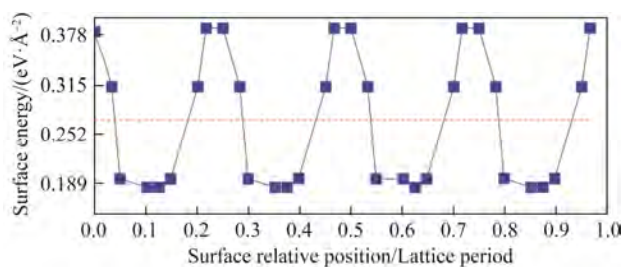
计算得出(110)、(112)、(111)、(100)面表面能的平均值如图 16a~图 16d 中红色虚线所示,分别为 0.247 6、0.252 8、0.260 2、0.270 1 $\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$, 对比表面能数据可以看出, (111)和(100)面的表面能平均值较高, 表面能平均值最低的面为(110)面, YAG 晶体位错腐蚀坑相对稳定的外露面是(110)面与(112)面, 这也与文献[19]的实验结果一致。



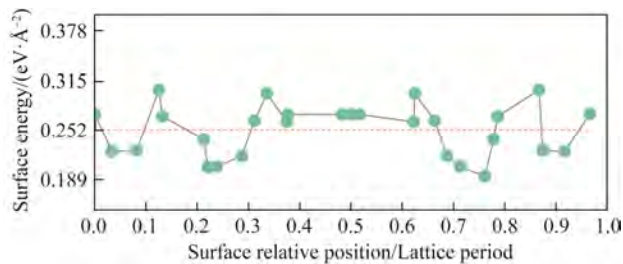
(a) Surface energy of YAG crystal of (111) plane



(b) Surface energy of YAG crystal of (110) plane



(c) Surface energy of YAG crystal of (100) plane



(d) Surface energy of YAG crystal of (112) plane

图 16 YAG 各晶面的表面能

Fig. 16 Surface energy of YAG crystal

晶面稳定性可以用表面能来衡量, 表面能越高, 越容易发生腐蚀反应。在相同的腐蚀条件下, 从宏观角度分析, YAG 晶体同一表面的腐蚀速率是稳定的, 但从微观角度分析, YAG 晶体同一表面的腐蚀速率不是稳定的, 而是例如图 16c 中所示呈现出明显的周期性变化。从图 16a~图 16d 中表面能数据可以推测, (111)面化学稳定性不如(110)面和(112)面, 但其腐蚀速率较为稳定, 波动性较低, (100)面具有最高的能量波动性, 腐蚀过程会有快慢交替现象。晶面腐蚀的过程为晶体生长的逆过程, 从腐蚀的能量稳定性与腐蚀波动性分析可推测晶体生长时的瞬时结晶也是波动的。

2.3.2 YAG 各表面电荷密度分析 根据 2.2.1 节的计算结果, 选取了最有代表性的 8 个表面模型, 分别为(111)、(110)、(100)、(112)面表面能最低处与最高处对应的模型, 对应图 16a~图 16d 中的横坐标分别为(0.770、0.375; 0.180、0.375; 0.852、0.967; 0.762、0.868), 对这 8 个模型的外表面进行了截取及电荷密度分析。这 8 个模型对应的表面电荷密度如图 17~20 所示, 对比图中左右两侧的表面模型及电荷密度可知, 表面能最低的平面上电子云的分布较为稠密; 而表面能最高的平面的电子云的分布相对稀疏, 这一现象在图 19 中最为明显, 图 19 中(100)表面模型中原子排布有明显的疏密分层, 这一结果也和 2.3.1 节的表面能计算结果相一致, (100)面表面能波动性最大。综上分析可知, 原子密排面具有相对更低的表面能, 化学稳定性较高, 相对不易被腐蚀。

2.3.3 YAG 蚀坑外形成因分析 2.3.1 节已经计算了 YAG 不同晶面的表面能, 不同晶面的表面能不同导致了在腐蚀的时候保留的显露面不同, 面与面的关系决定了位错腐蚀坑的形状。极射投影图可在一个平面上分析面与面的关系。因此, 下面借助了极射投影图来分析腐蚀坑的外形成因。按前面的计算, (112)和(110)面的相对表面能较低, 因此这 2 个晶面的显露面对 YAG 腐蚀坑形状有重要作用。图 21 为 YAG (111)面极射投影图。图 21a 可见, 所选赤道面(图中平行于纸面的圆面)为(111)面, 图 21a 中向右上侧弯曲的弧线对应(011)面与球面的交线, 与之对应的左下角的圆点为赤道面的极射投影点, 借助弧线可准确还原(011)面在球体内的倾斜面及倾斜角度。图 21a 中 3 条弧线所在的面形成了三角锥凹坑, 图 21b 中增加了 $\langle 112 \rangle$ 面, 在三角锥凹坑的基础上, 3 条外侧弧线所在的面将原三角锥边缘

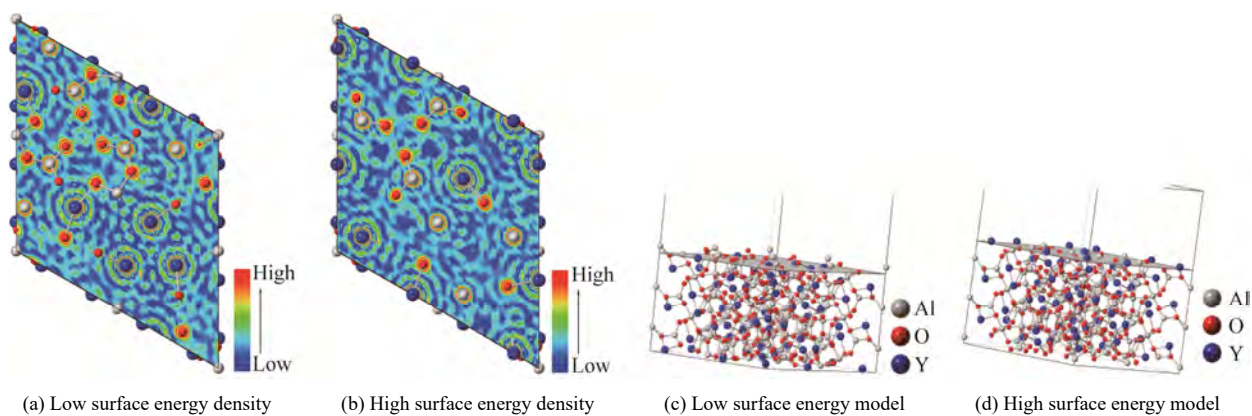


图 17 YAG (111)面的表面电荷密度(上)及表面模型(下)

Fig. 17 Surface electron density (top) and surface model (bottom) of YAG (111) surface

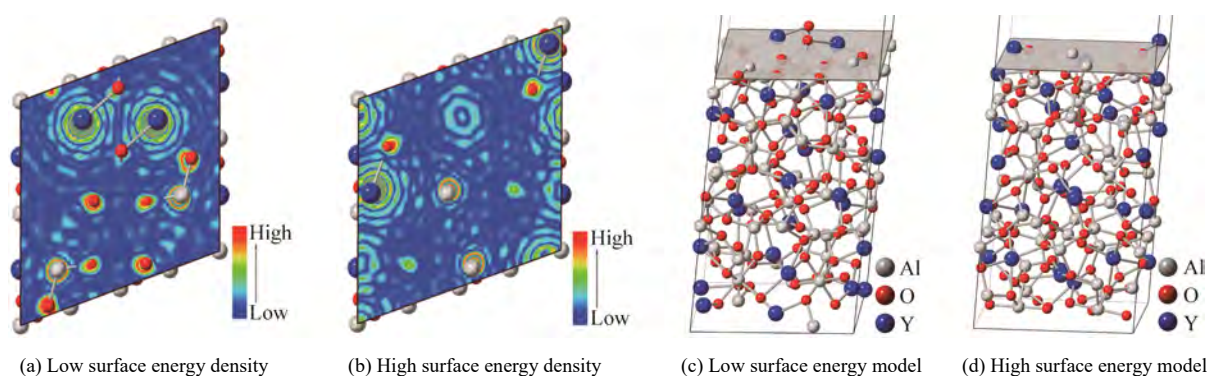


图 18 YAG (110)面的表面电荷密度(上)及表面模型(下)

Fig. 18 Surface electron density (top) and surface model (bottom) of YAG (110) surface

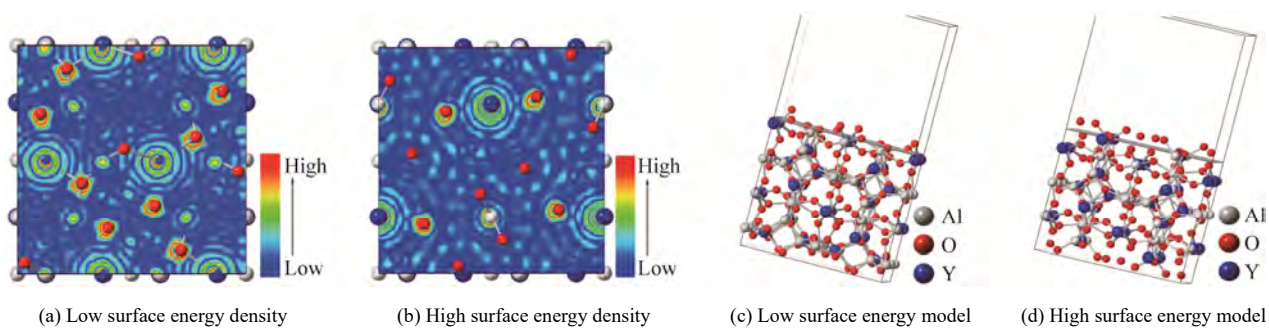


图 19 YAG (100)面的表面电荷密度(上)及表面模型(下)

Fig. 19 Surface electron density (top) and surface model (bottom) of YAG (100) surface

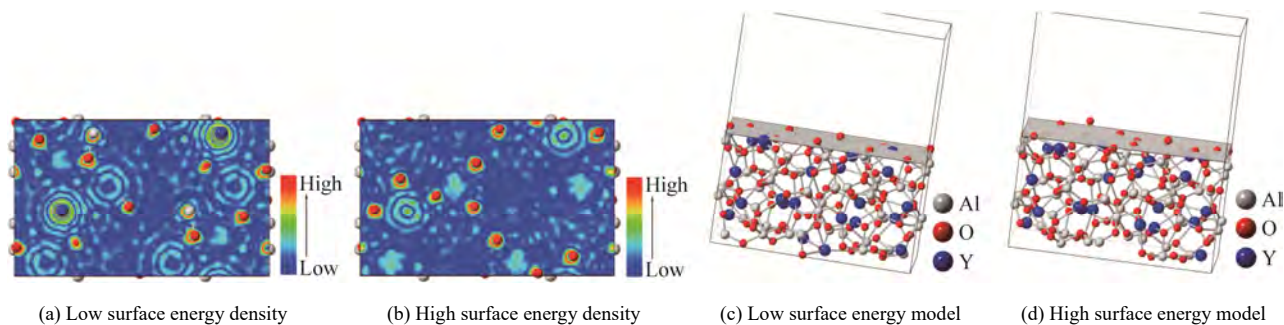


图 20 YAG (112)面的表面电荷密度(上)及表面模型(下)

Fig. 20 Surface electron density (top) and surface model (bottom) of YAG (112) surface

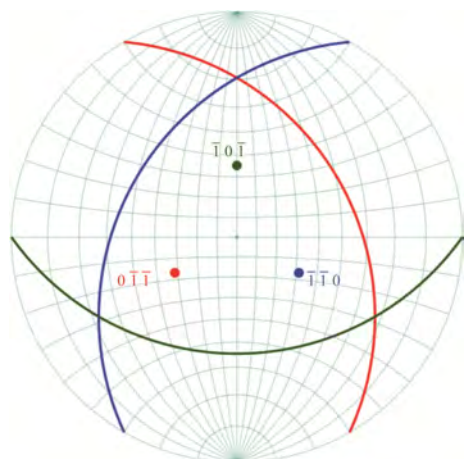
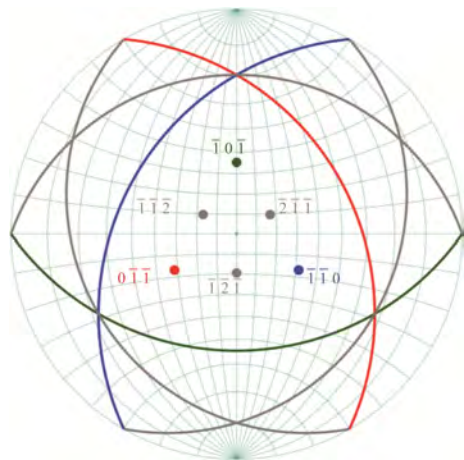
(a) $\langle 110 \rangle$ plane in $[111]$ direction(b) $\langle 110 \rangle$ and $\langle 112 \rangle$ plane in $[111]$ direction

图 21 YAG (111)面极射投影图

Fig. 21 stereographic projection on (111) plane of YAG

截出了六边形浅色斜坡(坡度较缓), 与实验所观察到的 YAG (111)面位错蚀坑完全一致, YAG (111)面位错腐蚀坑以正三角锥为主, 边缘也会出现少量浅色斜坡。

图 22 为 YAG (100)面极射投影图。由图 22 可见, 所选赤道面为(100)面, 4 条弧线所代表的(110)及对称晶面形成了正方形凹坑, 与实验中出现的 4 个斜面组成的方形腐蚀坑完全一致。

图 23 为 YAG (110)面极射投影图。由图 23 可见, 所选赤道面为(110)面, 图 23a 中(110)面与赤道面(110)面重合, 4 条弧线所在的晶面组成了菱形的腐蚀坑, 而(110)面的存在易使腐蚀坑出现平底结构, 若腐蚀时间偏长, 还会出现菱形—平底组合凹坑。图 23b 反映了另外的 1 种可能存在的腐蚀坑, $\langle 112 \rangle$ 面对应的弧线所代表的晶面在外圈组成了大菱形(坡度较缓), $\langle 110 \rangle$ 对应的弧线所在的晶面组成了小菱形(坡度较陡), 最外侧赤道面弧线所在的晶面形成了平底结构, 综合出现了大菱形—平底—小菱形

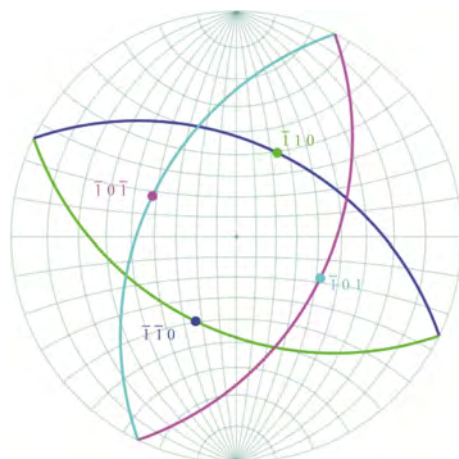


图 22 YAG (100)面极射投影图

Fig. 22 stereographic projection on (100) plane of (110) plane of YAG

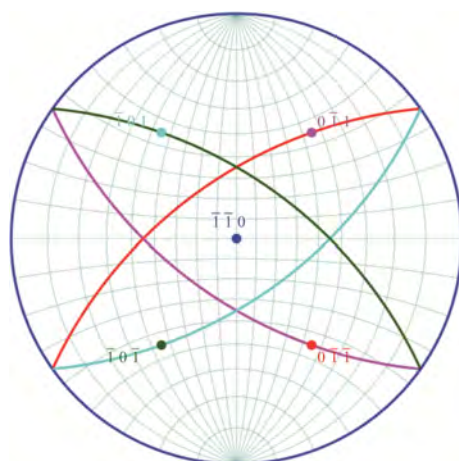
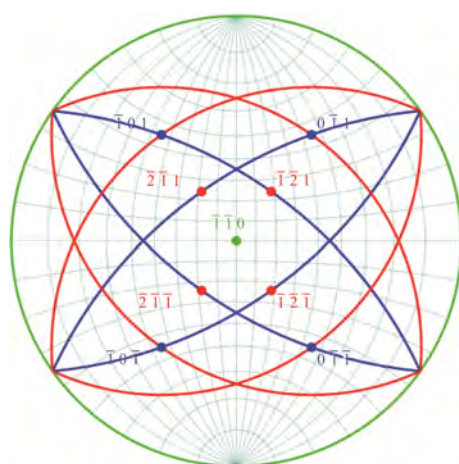
(a) $\langle 110 \rangle$ plane in $[110]$ direction(b) $\langle 110 \rangle$ and $\langle 112 \rangle$ plane in $[110]$ direction

图 23 YAG (110)面极射投影图

Fig. 23 stereographic projection on (110) plane of YAG

等多种组合形状的凹坑, 与图 11 所观察到的现象完全一致。通过极射投影图的分析, 可以还原腐蚀坑的形貌, 分析表明, 不同晶面上的位错腐蚀坑外露

面均以(110)、(112)及其对称晶面为主, YAG 晶体更偏向于体心立方晶体的性质^[19]。

3 结论

本工作测量了 YAG 晶体的位错密度分布, 无缩颈和有缩颈等径阶段的位错密度分别为 52、44 cm⁻², 所生长出的 YAG 晶体质量较高, 缩颈工艺后的 YAG 晶体在放肩、等径、收尾处相对位错密度更低。YAG 各晶面的对称性不同、表面能不同导致了其蚀坑的各向异性。晶体缺陷处相对能量更高、腐蚀速率更快形成了蚀坑, 表面能高的晶面优先腐蚀, 进一步的化学腐蚀将保留表面能低的晶面作为蚀坑外露面。(110)和(112)晶面具有较低表面能, 因而在腐蚀中很稳定, 通常作为显露面, 它们和其他晶面的相对位置决定了位错腐蚀坑的形貌。

参考文献:

- [1] 邱宏伟, 毛艳丽, 董俊, 等. 激光晶体材料 Yb:YAG 的研究进展[J]. 量子电子学报, 2002(1): 1–6.
QIU Hongwei, MAO Yanli, DONG Jun, et al. Chin J Quantum Electr (in Chinese), 2002, 19(1): 1–6.
- [2] 邓佩珍, 乔景文, 钱振英, 等. 在 YAG:Nd 晶体中位错对激光特性的影响[J]. 光学学报, 1982(3): 259–269.
DENG Peizhen, QIAO Jingwen, QIAN Zhenying. Acta Opt Sin (in Chinese), 1982, 2(3): 259–269.
- [3] 杨卫桥, 徐军, 邓佩珍, 等. α 面蓝宝石单晶的温度梯度法生长及缺陷的研究[J]. 人工晶体学报, 2002(4): 358–360.
YANG Weiqiao, XU Jun, DENG Peizhen, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2002(4): 358–360.
- [4] 苏良碧, 董永军, 杨卫桥, 等. CaF₂ 晶体的生长与光学性能[J]. 人工晶体学报, 2004(1): 88–91.
SU Liangbi, DONG Yongjun, YANG Weiqiao, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2004(1): 88–91.
- [5] 王召兵, 张庆礼, 殷绍唐, 等. Ce³⁺:YAG 晶体位错的研究[J]. 人工晶体学报, 2005(5): 102–105.
WANG Zhaobing, ZHANG Qingli, YIN Shaotang, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2005(5): 102–105.
- [6] 彭方, 张庆礼, 杨华军, 等. c 向提拉法生长的四英寸蓝宝石单晶缺陷研究[J]. 人工晶体学报, 2012. 41(S1): 143–147.
PENG Fang, ZHANG Qingli, YANG Huajun, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2012. 41 (S1): 143–147.
- [7] 王召兵, 张庆礼, 孙敦陆, 等. Nd:GGG 激光晶体的缺陷研究[J]. 量子电子学报, 2005(4): 574–578.
WANG Zhaobing, ZHANG Qingli, SUN Dunlu, et al. Chin J Quantum Electr (in Chinese), 2005(4): 574–578.
- [8] 宋平新, 赵志伟, 徐晓东, 等. Yb:Ca₅(PO₄)₃F 激光晶体的生长缺陷[J]. 硅酸盐学报, 2005(11): 36–40.
SONG Pingxin, ZHAO Zhiwei, XU Xiaodong, et al. J Chin Ceram Soc, 2005(11): 36–40.
- [9] 杨卫桥, 干福熹, 邓佩珍, 等. γ -LiAlO₂ 晶体的生长缺陷研究[J]. 人工晶体学报, 2002(6): 565–568.
YANG Weiqiao, GAN Fuxi, DENG Peizhen, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2002(6): 565–568.
- [10] 胡克艳, 唐慧丽, 王静雅, 等. 导模法蓝宝石单晶的位错缺陷及其力学性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(7): 1252–1256.
HU Keyan, TANG Huili, WANG Jingya, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2013, 42(7): 1252–1256.
- [11] 宋平新, 赵志伟, 徐晓东, 等. 提拉法 Tm:YAG 晶体的生长缺陷研究[J]. 无机材料学报, 2005(4): 869–874.
SONG Pingxin, ZHAO Zhiwei, XU Xiaodong, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2005, 20(4): 869–874.
- [12] 程毛杰, 孙敦陆, 罗建乔, 等. 新型 GYSGG(Gd_xY_(3-x)Sc₂Ga₃O₁₂)晶体的生长、结构及透过光谱研究[J]. 无机材料学报, 2014, 29(10): 1077–1081.
CHENG Maojie, SUN Dunlu, LUO Jianqiao, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2014, 29(10): 1077–1081.
- [13] 周国清, 徐军, 邓佩珍, 等. 温梯法 Al₂O₃ 晶体位错形貌分析[J]. 人工晶体学报, 1999(3): 249–252.
ZHOU Guoqing, XU Jun, DENG Peizhen, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 1999(3): 249–252.
- [14] 张果虎, 吴志强, 方锋, 等. 300 mm 硅单晶的生长技术[J]. 半导体学报, 2001, 22(3): 383–386.
ZHANG Guohu, WU Zhiqiang, FANG Feng, et al. J Semicond (in Chinese), 2001, 22(3): 383–386.
- [15] 程景柏, 屠海令, 周旗钢, 等. 300 mm 硅单晶的缩颈生长及应力分析[J]. 稀有金属, 2001(4): 266–268.
CHENG Jingbo, TU Hailing, ZHOU Qigang, et al. Chin J Rare Met (in Chinese), 2001(4): 266–268.
- [16] 孙晶, 李昌立, 于文生, 等. 化学腐蚀法研究 Nd:YAG 晶体位错[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(6): 1320–1323.
SUN Jing, LI Changli, YU Wensheng, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2009, 38(6): 1320–1323.
- [17] 全国半导体设备和材料标准化技术委员会; 全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会. GB/T 34481—2017 低位错密度锗单晶片腐蚀坑密度(EPD)的测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
Semiconductor Equipment and Materials; Material Sub-Technical Committee of Semiconductor Equipment and Materials. GB/T 34481—2017 Measurement method of etch pit density (EPD) of low dislocation density germanium single crystal wafer[S]. Beijing: China Standards Press, 2017 (in Chinese).
- [18] 张瑞, 梅大江, 石小兔, 等. YAG 晶体的位错研究进展[J]. 量子电子学报, 2022, 39(5): 687–706.
ZHANG Rui, MEI Dajiang, SHI Xiaotu, et al. Chin J Quantum Electr, 2022, 39(5): 687–706.
- [19] 徐秀荫, 葛传珍. YAG 晶体中位错浸蚀斑的结晶学关系[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1981(4): 457–464, 432.
XU Xiuying, GE Chuazhen. J Nanjing Univ: Nat Sci (in Chinese), 1981, 17(4): 457–464, 432.
- [20] CARDA J, TENA M A, MONROS G, et al. A rietveld study of the cation substitution between uvarovite and yttrium-aluminum synthetic garnets, obtained by sol–gel method[J]. Cryst Res Technol, 1994, 29(3): 387–391.
- [21] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys: Cond Matter, 2002, 14(11): 2717.
- [22] 李贵发, 彭平, 陈律, 等. Ag 表面性质的第一原理计算[J]. 贵金属, 2006(2): 5–13.
LI Guifa, PENG Ping, CHEN Lu, et al. Prec Met (in Chinese), 2006(2): 5–13.