

文章编号: 1000-324X(2007)04-0663-04

Ce:YAP 晶体中的孪晶缺陷

李红军¹, 苏良碧¹, 徐 军¹, 袁清习² 朱佩平²

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100039)

摘 要: 采用同步辐射白光形貌及光学显微形貌等手段研究了 Ce:YAP 晶体中存在的孪晶缺陷. 对孪晶的性质进行了表征, 结果表明, 它们为 {101} 和 {121} 孪晶. 经分析, 我们认为相邻且相近的晶格参数互换是孪晶形成的内在因素, 并据此建立了孪晶结构模型; 另外, 晶体生长过程中放肩阶段生长速率的突变则是导致孪晶形成的主要的外部因素.

关 键 词: Ce:YAP 晶体; 孪晶缺陷; 同步辐射白光形貌; 晶体生长

中图分类号: 0732 **文献标识码:** A

Twin Defects in Ce:YAP Crystal

LI Hong-Jun¹, SU Liang-Bi¹, XU Jun¹, YUAN Qing-Xi², ZHU Pei-Ping²

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The twin defects in Ce:YAP were investigated by using synchrotron radiation topography and etch figures. The results show that the twins are {101} and {121} types, and the exchange of neighboring lattice parameters is considered to be the intrinsic factor for twinning. Based on such analysis, the twin structure model was established. Otherwise, the growth experiment results show that the abrupt change of growth rate during shoulder formation tends to cause twinning.

Key words Ce:YAP crystal; twin defect; white-beam synchrotron radiation topography; crystal growth

1 引言

铝酸钇晶体 YAlO_3 (YAP) 具有畸变的钙钛矿结构 ($a=5.236$, $b=7.369$, $c=5.177$)^[1], 其空间群为 Pnma. 掺 Ce 的 YAP 是近年发现的一种性能优越的新型高温闪烁晶体, 其主要特点为: 光产额高, 衰减时间短, 主发光峰与光电倍增管接收范围相匹配, 物化性能优良等. 在影像核医学、 γ 相机、SEM 以及 X 射线探测等领域有着广泛的应用前景^[2-5]. 随着各领域对晶体质量要求的不断提高, 生长出性能优越、完整性高的 Ce:YAP 晶体是目前研究的热点之一. YAP 晶体容易产生孪晶是晶体生长和后加工过程中经常出现的问题, 曾被多次报道^[6-8]. 但以前的报道多为实验现象的简单叙述, 缺乏详细的表征和分析.

本工作采用同步辐射白光形貌 (WBSRT)、位错蚀坑形貌、劳厄照相等方法对提拉法 Ce:YAP 晶体中的孪晶缺陷进行了表征, 并分析了孪晶形成的原因, 为生长高质量的 YAP 晶体提供参考.

2 实验

2.1 样品加工

样品取自提拉法生长的 1at% 掺杂的 Ce:YAP 晶体, 生长方向为 [101]. 样品经过切割、粗磨、细磨和双面抛光等工序. 位错蚀坑形貌实验所用样品厚度为 1.2mm, 先将样品在 350°C 的正磷酸中化学腐蚀 30~40min, 取出在 15% 的稀磷酸中加热酸洗干净. 同步辐射白光形貌实验所用样品厚为 0.12~0.20mm, 样品在 400°C 正磷酸中化学抛光 45min, 去除表面

收稿日期: 2006-07-18, 收到修改稿日期: 2006-09-22

基金项目: 国家自然科学基金 (60607015); 国家杰出青年基金 (60425516)

作者简介: 李红军 (1975-), 男, 博士研究生, 助理研究员. E-mail: hj_li@siom.ac.cn

加工时留下的机械损伤层.

2.2 实验测试

样品中孪晶的光学及腐蚀形貌的观察是在 Letiz 大视场偏光显微镜下进行的; 对样品方向的测定采用 laue 照相和 X-ray 定向仪相结合的方法.

同步辐射白光形貌实验是在北京同步辐射实验室 (BSRF) 形貌实验站 (4W1A 束线) 上进行的. 实验时光束能量约为 2.1998 GeV, 束流为 59.7~98.2 mA, 光源光斑大小为 6 mm×5 mm; 样品到乳胶胶片距离为 80~110 mm; 乳胶片为富士胶片, 其分辨率为 1~2 μm .

3 结果和讨论

在沿 [101] 方向生长的 Ce:YAP 晶体中, 观察到两种类型的孪晶: 一种是晶界垂直于生长方向的, 如图 1(a)(1[#] 晶体); 另一种是晶界平行于生长方向的, 如图 1(b)(2[#] 晶体). 经分析, 我们认为 1[#] 中的孪晶属于 {101} 孪晶, 而 2[#] 中的则属于 {121} 孪晶. 关于 {101} 孪晶的形成机理, Geller 等^[5] 认为是 a, c 轴晶格参数互换的结果; 而对 {121} 的形成机理无相应报道. 我们认为这两种类型孪晶的形成, 可以用同一结构模型来解释, 如图 2, 都可以认

为是相邻晶格参数互换的结果.

之所以形成如图所示的结构, 是由于 YAP 晶体特殊的晶格参数引起的. 对于 {101} 孪晶而言, [001] 与 [100] 方向的晶格参数相近 ($d_{[001]}=5.307\text{\AA}$, $d_{[100]}=5.176\text{\AA}$); 对于 {121} 孪晶而言, [10 $\bar{1}$] 与 [010] 方向的晶格参数相近 ($d_{[10\bar{1}]}=7.413\text{\AA}$, $d_{[010]}=7.355\text{\AA}$), 如此, 只要在 [101] 或 [121] 方向施加一个很小的应力, 就可以导致两个方向晶格参数互换, 产生 {101} 或 {121} 孪晶.

为了对如上解释进行论证, 我们对样品进行了同步辐射形貌分析. 图 3 为 1[#] 样品的形貌图像. 实验中各矢量之间的关系如图 4 所示. 其中 H_0 —晶体样品表面 ($h_0k_0l_0$) 的法线方向, 也是入射光线的方向, H —发生衍射晶面 (hkl) 的法向, P —胶片中心至衍射斑点的矢量. 设晶体学坐标系的基矢为 a, b, c , 其对应的倒格基矢为 a^*, b^*, c^* , 则图中各矢量可由如下各式表示:

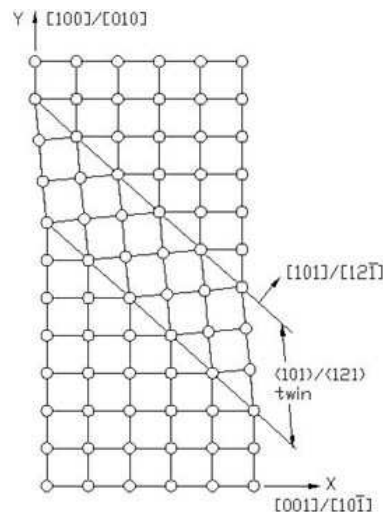


图 2 YAP 晶体中 {101}/{121} 孪晶结构模型

Fig. 2 Structure model of {101}/{121} twins in YAP crystal

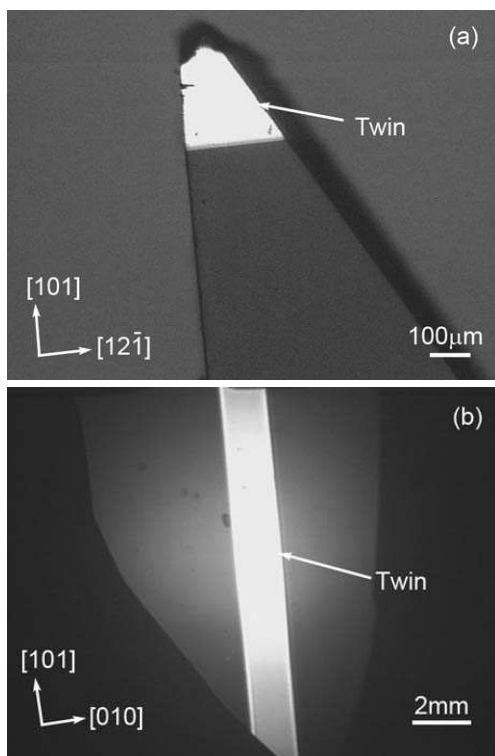


图 1 正交偏光下 Ce:YAP 晶体中两种类型的孪晶

Fig. 1 Two types of twin defects in Ce:YAP crystal under orthogonal polarized light

(a) Boundary perpendicular to growth direction [101] (Crystal 1[#]); (b) Boundary parallel to [101] (Crystal 2[#])

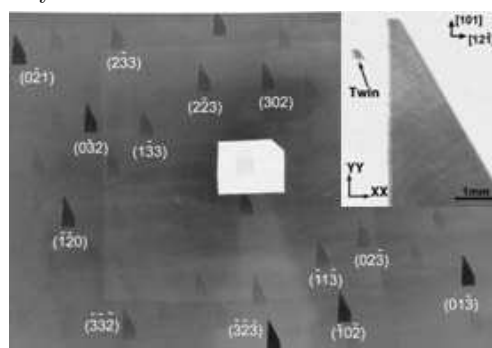


图 3 Ce:YAP 1[#] 样品的同步辐射白光形貌, 右上角插图为 (013) 反射的放大图像

Fig. 3 White-beam synchrotron radiation topography (WBSRT) of Ce:YAP 1[#], the inset is the enlarged image of (013) reflection

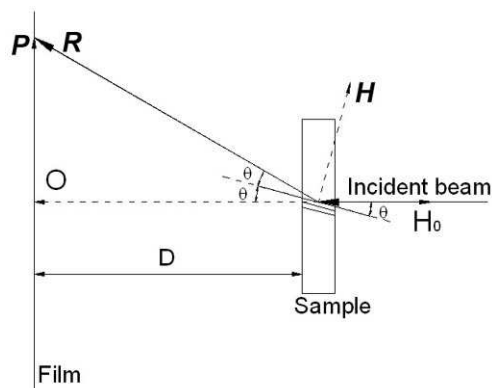


图 4 同步辐射白光形貌实验中各矢量之间的关系

Fig. 4 Relationship among the vectors in WBSRT experiment

$$H_0 = h_0 a^* + k_0 b^* + l_0 c^*, H = ha^* + kb^* + lc^*, \sin\theta =$$

$$\frac{h_0 \cdot H}{|H_0| \cdot |H|} \quad (1)$$

$$R = \frac{D}{\cos 2\theta} \left(2 |H_0| \sin\theta \frac{H}{|H|} - H_0 \right), P = R - O =$$

$$R + D \cdot \frac{H_0}{|H_0|} \quad (2)$$

结合 X 射线的衍射强度公式^[9], 对同步辐射白光形貌的斑点进行了指标化, 其结果示于图 3 中. 其中 (013) 反射的放大结果示于右上角插图, 由图中可以看出, 由于孪晶与母晶的布喇格衍射角不同, 同时出现了母晶和孪晶的形貌像.

根据图 2 建立的孪晶结构模型, 可以计算出孪晶像相对于母晶像的位移值. 定义一个正交坐标系 (X, Y, Z), 其中原点在孪晶晶界上, X, Y, Z 分别平行于 a, b, c 轴, 则母晶体基矢为:

$$a = ai, b = bj, c = ck \quad (3)$$

其中: i, j, k 分别为沿 X, Y, Z 方向的单位矢量, a, b, c 为晶胞参数. 因为 {101} 孪晶与母晶相比是 a, c 轴晶格参数互换, 所以孪晶体基矢 a', b', c' 可以表示为:

$$a' = ci, b' = bj, c' = ak \quad (4)$$

因此, 可以产生两套倒易空间坐标系, 基矢分别为 a*, b*, c* 和 a', b', c', 设沿入射方向的矢量为 H_0, 对 (hkl) 反射, 其布喇格角 θ 可表示为^[10]:

$$\sin\theta = \frac{H_0 \cdot (ha^* + kb^* + lc^*)}{|H_0| \cdot |ha^* + kb^* + lc^*|} \quad (5)$$

类似地, 对于孪晶体的 (h'k'l') 反射, 其布喇格角 θ 可表示为:

$$\sin\theta = \frac{H_0 \cdot (h'a'^* + k'b'^* + l'c'^*)}{|H_0| \cdot |h'a'^* + k'b'^* + l'c'^*|} \quad (6)$$

最终, 根据母晶和孪晶 (hkl) 面衍射在底片上的投影, 孪晶像相对于母晶像的位移差 ΔXX, ΔYY. 对于 1# 样品, ΔXX, ΔYY 分别为底片上平行和垂直于样品 [121] 方向的位移差. 实验中, 底片至样品的距离为 96mm. 表 1 列出了几个典型的衍射矢量下位移差测量值和计算值, 可见两者基本吻合, 误差主要来源于样品放置时与标准面的偏离.

表 1 图 3 中一些典型衍射斑点中的孪晶像相对于母体晶像位移差的诸值和测量值

Table 1 Calculated and measured values of the twin images' shift related to the domains in some typical topographs of fig.3

Reflection	ΔXX/nm		ΔYY/nm	
	Calculated	Measured	Calculated	Measured
33-3	0.08	0	-1.64	-1.6
01-3	-0.80	-0.8	-1.19	-1.1
0-32	0.93	1.1	2.18	2.0
-1-20	-0.86	-0.7	2.71	2.6

对 Ce:YAP 晶体 2# 样品也进行了同步辐射形貌分析, 图 5 为形貌像中一组典型衍射斑点, 经指标化其为母晶 (231) 反射和孪晶的 (311) 反射. 由于属于不同晶面的反射, 从图中还可以看出衍射强度的差别. 由图 2 孪晶结构模型中各晶向之间的关系可知, 对于存在 {121} 孪晶的 (101) 晶片而言, 其孪晶部分的表面应为 (010). 对该晶片进行化学腐蚀, 其位错蚀坑形貌将同时出现母晶 (101) 和孪晶 (010) 面的蚀坑形貌. 实验中, 我们确实在孪晶晶界两侧同时观察到了母晶 (101) 面的菱形蚀坑和孪晶 (010) 面的椭圆形蚀坑, 如图 6.

由以上分析可以看出, YAP 中 {101}、{121} 孪晶都可以认为是由相邻且相近晶格参数互换引起的, 这是孪晶形成的内在因素.

孪晶的形成除了与晶体的组成和构造特征有关外, 还与生长过程中外界条件的影响有关. 生长孪晶都是由于在晶体的正常生长过程中, 偶然出现的干扰所形成的. 显然, 温度扰动、组分偏离、杂质集聚及熔液表面处的氧化物浮渣均能增加孪晶出现的几率. 通过对多根晶体的观察, 我们发现提拉法晶体放肩过程中, 放肩速率的突变对孪晶的形成影响较大. 由图 6 可以看出, 在放肩斜率突然改变的地方, 容易产生孪晶, 这些放肩拐点是应力较集中的地方. 严重时, 将发生开裂.

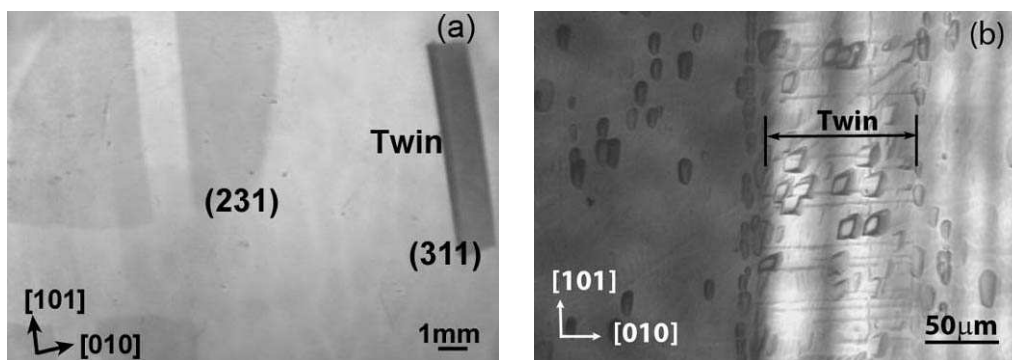


图 5 Ce:YAP₂[#] 晶体同步辐射形貌的一组典型衍射像 (a) 及位错蚀坑形貌 (b)

Fig. 5 A typical reflection image of WBSRT (a) and etch figure (b) of Ce:YAP ₂[#]

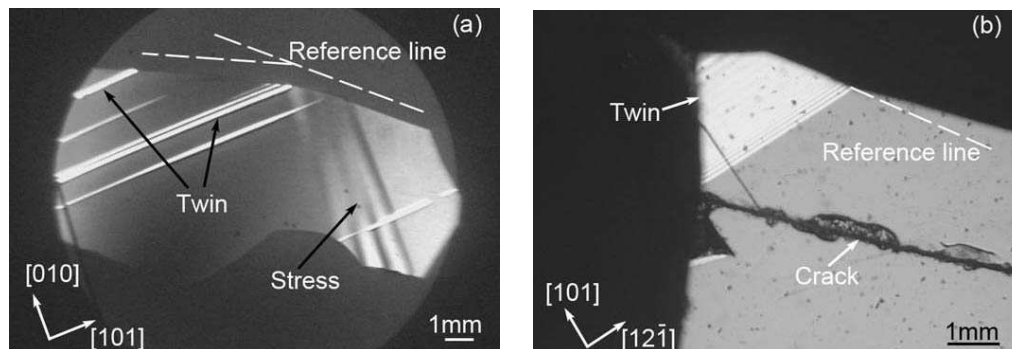


图 6 Ce:YAP 晶体放肩部位在偏光显微镜下的形貌

Fig. 6 Observation of Ce:YAP shoulder region under orthogonal polarized light

Abrupt decrease (a) or increase (b) of shoulder formation rate

孪晶引起的开裂与晶体中应力的弛豫有关^[11]. 应力弛豫允许孪晶有较大的厚度, 而应力弛豫可以通过几种途径达到, 如断裂、退火、孪生或者滑移. 只有前两种产生完全弛豫. 在脆性材料中, 只有贯穿整个晶体的孪晶或发展成断裂的孪晶才是稳定的. 图 6(a) 所示的 {121} 孪晶沿生长方向贯穿整个晶体, 而图 6(b) 所示的 {101} 孪晶垂直于生长方向贯穿整个晶体. 因此, 生长过程中放肩阶段的控制对避免孪晶来说是至关重要的.

另外, 未退火的 Ce:YAP 晶体在加工过程中也很容易产生孪晶 (机械孪晶), 甚至发生开裂, 这也是晶体中应力弛豫的结果. 所以, 在加工前先进行退火是避免孪晶和开裂的有效手段.

4 结论

在提拉法生长的 Ce:YAP 晶体中观察到两种类型的孪晶, 一种是晶界垂直于生长方向的; 另一种是晶界平行于生长方向的. 同步辐射白光形貌及位错蚀坑形貌的表征结果表明, 这两种孪晶分别为 {101} 孪晶和 {121} 孪晶. YAP 晶体特殊的晶格结构是形成这类缺陷的内在因素, 即 [100] 与 [001] 方向、[10 $\bar{1}$] 与 [010] 方向的晶格参数相近, 只要在 [101] 或 [121] 方向施加一个很小的应力, 就可以导

致晶格参数互换, 产生 {101} 或 {121} 孪晶. 而应力则主要源于生长条件的扰动, 特别是放肩过程中放肩速率的突变容易导致孪晶的产生. 另外, 生长完晶体进行退火, 则是避免加工过程中产生机械孪晶的有效手段.

参考文献

- [1] Neuroth G, Walrafen F. *J. Crystal Growth*, 1999, **198/199**: 435-439.
- [2] Wojtowicz A J, Glodo J, Lempicki A, et al. *J. Phys.:Condens. Matter.*, 1998, **10**: 8401-8415.
- [3] Kapusta M, Balcerzyk M, Moszynski M, et al. *Nucl. Instr. And Meth. A*, 1999, **421**: 610-613.
- [4] Suzuki M, Toyokawa H, Mizumaki H, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2001, **467-468**: 1121-1124.
- [5] Li Hongjun, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19 (5)**: 1186-1190.
- [6] Geller S, Wood E A. *Acta. Cryst.*, 1956, **9**: 563-568.
- [7] Cockayne B, Lent B, Abell J S, et al. *J. Mater. Science*, 1973, **8**: 871-875.
- [8] Savytskii D I, Vasylechko L O, Matkovskii A O, et al. *J. Crystal Growth*, 2000, **209**: 874-882.
- [9] Li H, Zhao G, Zeng X, et al. *Materials Letters*, 2004, **58 (26)**: 3253-3256.
- [10] Huang X R, Hu Z W, Jiang S S. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75 (12)**: 7756-7760.
- [11] 弗里埃德尔 J, 王 煜 (译). 位错, 增订版. 北京: 科学出版社, 1984. 124.