

A:Al₂O₃(A=Cr, Fe, Ni)晶体生长及其缺陷研究

范修军¹, 王 越¹, 徐 宏²

(北京工业大学 1. 应用数理学院; 2. 激光工程研究院, 北京 100124)

摘 要: 报道了 A:Al₂O₃(A=Cr, Fe, Ni)晶体光学浮区法生长工艺, 研究了旋转速率、生长速率对晶体质量的影响, 制备出了 ϕ 6~8 mm、长度为 60~80 mm 的 A:Al₂O₃ 晶体. A:Al₂O₃ 晶体的生长方向为<001>方向, X 射线双晶摇摆曲线表明 A:Al₂O₃ 晶体具有良好的晶体质量. 通过 X 射线衍射、扫描电镜、偏光显微镜对晶体中的生长缺陷进行了研究, 结果表明, A:Al₂O₃ 晶体的主要缺陷为小角度晶界、包裹体和溶质尾迹. 研究了 A:Al₂O₃ 晶体的光谱性能, 并对 A:Al₂O₃ 晶体的介电性能进行了测量, 室温下 1000 kHz 时 A:Al₂O₃ 晶体表现出较高的介电系数 ϵ_r (12.1~15.7)和较小的介电损耗 $\tan\delta$ (0.0020~0.0002).

关 键 词: A:Al₂O₃; 晶体生长; 光学浮区法; 晶体缺陷

中图分类号: O782

文献标识码: A

Growth and Defects Study of A:Al₂O₃(A=Cr, Fe, Ni) Single Crystals

FAN Xiu-Jun¹, WANG Yue¹, XU Hong²

(1. College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: High quality Cr-, Fe- and Ni- doped Al₂O₃ (A:Al₂O₃) single crystals with a diameter of 6–8 mm and a length of 60–80 mm were successfully produced by the floating zone technique. The relationship between crystal quality and growth conditions was discussed, and the optimum preparation parameter was obtained. The crystals growth direction was determined as <001> by X-ray diffraction. The X-ray rocking curve of the crystal had a FWHM of 0.089°, proving excellent quality of the crystal. The as-grown crystals were characterized by polarized optical microscope and scanning electron microscope, as well as X-ray diffraction. The observed primary crystal defects were sub-angle grain boundaries, inclusions and solute trails. The absorption spectra properties and dielectric constant measurements of A:Al₂O₃ crystals and fluorescence spectra for Cr:Al₂O₃ crystals were investigated. In view of the fact that grown A:Al₂O₃ crystals show good quality, a respectively high dielectric constant ϵ_r (12.1–15.7), low dielectric loss $\tan\delta$ (0.0020–0.0002), and favorable thermal stability suggests their utilization as laser matrix, dielectric material for microelectronics and substrate material.

Key words: A:Al₂O₃; single crystal growth; floating zone technique; crystal defects

掺杂不同离子的 α -Al₂O₃ 晶体呈现不同的颜色, 因其独特的物理化学性能在工业、装饰、医疗器械、光学等领域发挥日益重要的作用. 常见的制备不同离子掺杂的 α -Al₂O₃ 晶体的方法有: 温度梯度法制

备掺 Cr³⁺的红宝石晶体^[1]; 焰熔法制备掺 Ti³⁺的钛宝石晶体^[2]; 坩埚下降法生长掺 Ti³⁺的钛宝石晶体^[3]; 提拉法生长掺 Cr³⁺的红宝石晶体^[4-5]. 提拉法是生长 α -Al₂O₃ 晶体最常见的方法, 但是由于

收稿日期: 2011-01-07; 收到修改稿日期: 2011-03-07

基金项目: 北京市教委基金(JC00615200901) Beijing Municipal Commission of Education Foundation (JC00615200901)

作者简介: 范修军(1982-), 男, 硕士研究生. E-mail: fanxiujun@emails.bjut.edu.cn

通讯作者: 王 越, 教授. E-mail: wy2001@bjut.edu.cn

α -Al₂O₃ 熔点在 2050℃, 普通的钛金坩埚根本承受不了如此高的温度, 因此无需坩埚的光学浮区法是生长 α -Al₂O₃ 基晶体的理想选择. 光学浮区法是近年迅速发展的一种晶体生长方法, 常生长钒酸盐激光晶体^[6-8]和超导^[9-10]等多种功能晶体. 与提拉法和坩埚下降法等常规晶体生长方法相比, 光学浮区法独特之处在于无需坩埚, 避免了原料与坩埚的污染, 因此为易污染的材料提供了一种有效生长途径.

然而, 有关光学浮区法生长 α -Al₂O₃ 基晶体的报道并不多: Saito 对光学浮区法生长红宝石晶体中的气泡进行了研究, 发现那些气泡根本不是晶体而是气体(gas)^[11-12]; 近年来, Gugushev 等^[13]利用 1.0 kW 的四椭球的单晶炉, 成功生长了 Cr³⁺掺杂浓度为 0.01~7.00mol% 的红宝石晶体, 但是晶体尺寸较小, 质量有待进一步提高. 未见光学浮区法生长掺 Fe^{2+/3+}、Ni²⁺的 α -Al₂O₃ 基晶体的报道.

本工作通过光学浮区法制备 A:Al₂O₃(A=Cr, Fe, Ni)晶体, 系统研究了 A:Al₂O₃(A=Cr, Fe, Ni)晶体的生长缺陷, 优化了光学浮区法生长 A:Al₂O₃(A=Cr, Fe, Ni)晶体的工艺条件, 并对 A:Al₂O₃(A=Cr, Fe, Ni)晶体光谱性能、介电性能进行了研究.

1 A:Al₂O₃ 晶体生长

1.1 原料制备

本实验中 Cr³⁺、Fe^{2+/3+}、Ni²⁺的掺杂浓度分别为 0.1wt%~1.5wt%, 0.1wt%~2wt%, 1.0wt%~6.0wt%. 工艺流程为: 将 α -Al₂O₃(99.99%)和 Cr₂O₃(99.9%)、Fe₂O₃(99.9%)、NiO(99.9%)按化学计量比称量, 以无水乙醇为弥散剂, 球磨、烘干、过筛. 在 70MPa 等静压下, 制成 ϕ (10~12)mm \times (100~130)mm 的素坯棒. 素坯棒在 1350~1550℃/4h 下烧结, 得到尺寸为 ϕ (10~12)mm \times (100~120)mm 的多晶陶瓷棒.

1.2 工艺参数的确定

本实验晶体生长在光学浮区法晶体生长炉(FZ-T-10000-H-VPO, CSC)中进行. 4 个 1.5 kW 的卤素灯作为加热源. 多晶料棒悬挂于料棒杆上, 籽晶固定于下部的籽晶杆上. 卤素灯产生的红外光经反射聚焦后, 在原料棒和籽晶棒之间形成很窄的熔区, 与下部的籽晶相连. 初次生长采用多晶陶瓷棒作为籽晶. 原料棒与籽晶反向旋转, 使熔体混合均匀, 熔区稳定之后, 原料杆和籽晶杆下移, 熔体沿籽晶方向结晶生长. 当原料棒全部通过聚焦中心, 晶体生长完成^[14]. 光学浮区法生长晶体不需要坩埚, 熔体主要靠表面的张力维持形状, 因此熔区长度、直

径基本由熔体特性和加热温度决定^[15]. 由于掺杂不同离子的多晶料棒呈现不同的颜色, 对光源的吸收也不同, 所需要的加热功率也不同. 通过多次实验摸索, 初步掌握了 A:Al₂O₃ 晶体生长的工艺参数, 见表 1.

1.3 晶体表征

图 1 为光学浮区法生长的 A:Al₂O₃ 晶体照片, 由图可以看出: 晶体尺寸为 ϕ (6~8)mm \times (60~80)mm, 没有肉眼可见的缺陷, 如: 气泡、裂纹等; 晶体表面光滑, 呈金属光泽, 直径均一, 有细密的生长条纹. A:Al₂O₃ 晶体颜色随掺杂离子不同呈现不同的颜色: Cr:Al₂O₃ 呈红色, Ni:Al₂O₃ 呈黄色, Fe:Al₂O₃ 呈现灰色或蓝色. Cr:Al₂O₃ 晶体在 10 mW 的 He-Ne 激光照射下无色散颗粒. 特别的是, Fe:Al₂O₃ 晶体颜色随烧结条件的不同变化较大, 掺杂相同含量 Fe₂O₃ 的素坯棒经 1550℃烧结制得晶体呈现灰色(图 1(b)), 而经 1350℃烧结, 制得晶体为蓝色(图 1(c)), 这可能是由于部分 Fe³⁺在 1500℃以上转变为 Fe²⁺^[16]. 不同

表 1 A:Al₂O₃ 晶体光学浮区法生长工艺参数
Table 1 Growth conditions of A:Al₂O₃ crystals by the floating zone method

| Composition of raw materials | A:Al ₂ O ₃ | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| | Cr, Fe:Al ₂ O ₃ | Ni:Al ₂ O ₃ |
| Power of halogen lamp/ kW | 4.9~5.1 | 4.6~4.8 |
| Sintering temperature/℃ | 1350~1550 | |
| Diameter of feed rod/ mm | 10~12 | |
| Length of feed rod/ mm | 100~120 | |
| Rotation speed/(r·min ⁻¹) | 15~30 | |
| Growth speed/ (mm·h ⁻¹) | 2~5 | |
| Atmosphere | Air | |

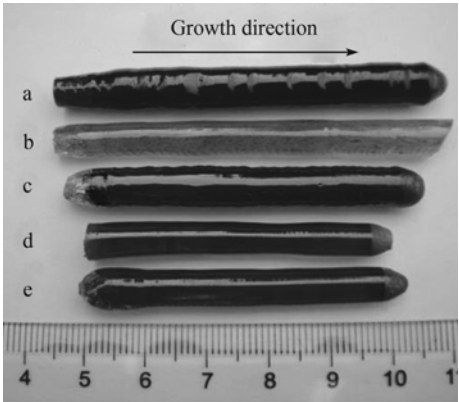


图 1 A:Al₂O₃ 晶体形貌照片
Fig. 1 Photo of as-grown A:Al₂O₃ single crystals prepared by the floating zone method
(a) with 1.0 wt% Cr₂O₃; (b) with 1.0wt% Fe₂O₃ sintered at 1550℃/4h; (c) with 1.0wt% Fe₂O₃, sintered at 1350℃/4h; (d) with 1.0wt% NiO; (e) with 3.0wt% NiO

离子进入 α - Al_2O_3 晶格会产生不同色心,在宏观上表现为晶体颜色的变化.同时,这些色心将对晶体的光学性能产生较大影响.

本实验采用X射线衍射仪(BRUKER-D8)对样品的结构进行了研究.图2(a)为不同掺杂离子的A: Al_2O_3 晶体的粉末XRD图谱,由图可以看出,体系中有少量 SiO_2 相存在,这些 SiO_2 来自于研磨晶体的玛瑙研钵.除了 SiO_2 相外,所有样品的XRD图谱与纯 α - Al_2O_3 (JCPDS 43-1484)相同,没有第二相生成,表明A离子已经入 α - Al_2O_3 晶格之中,形成固溶体.同时,素坯棒经1350和1550 $^\circ\text{C}$ 烧结制得的Fe: Al_2O_3 晶体的粉末XRD没有明显区别,这可能是 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 太少,在XRD图谱中表现不明显.图2(b)为Cr: Al_2O_3 晶体平行生长方向切割晶片的XRD图谱.由图2(b)可以看出,Cr $^{3+}$: Al_2O_3 晶体为单晶,并且此晶片为(100)面,所以晶体生长方向为 $\langle 001 \rangle$ 方向,即c轴.为了测试晶体的质量,取(104)方向的晶片经过打磨、抛光之后进行了X射线双晶摇摆曲线测试.由图2(c)可以看出,X射线双晶摇摆曲线表现出完美的对称形状,其半高宽(FWHM)为 0.089° ,表明

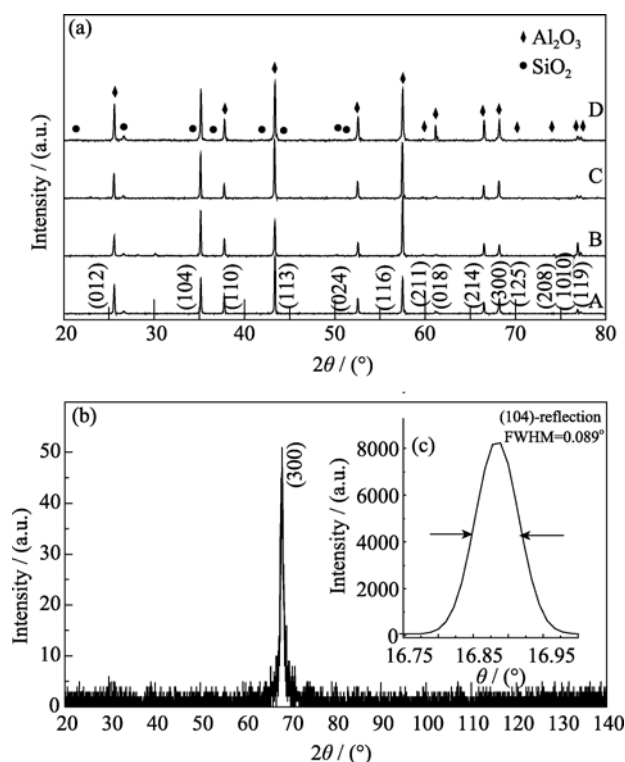


图2 (a) A: Al_2O_3 晶体的粉末XRD图谱; (b) Cr: Al_2O_3 晶体的XRD衍射图谱; (c) (104)方向晶片的X射线双晶摇摆曲线
Fig. 2 (a) XRD pattern of A: Al_2O_3 as-grown crystal, (b) XRD pattern of a single crystal Cr: Al_2O_3 specimen, (c) XRD pattern of the Cr: Al_2O_3 crystal, (104)-Bragg reflection
(A) 0.5wt% Cr: Al_2O_3 ; (B) 1.0wt% Fe: Al_2O_3 grown from the feed rod sintered at 1350 $^\circ\text{C}$ /4h; (C) 1.0wt% Fe: Al_2O_3 grown from the feed rod sintered at 1550 $^\circ\text{C}$ /4h; (D) 1.0wt% Ni: Al_2O_3

Cr: Al_2O_3 晶体的良好质量.此外,实验还对不同方向Fe: Al_2O_3 、Ni: Al_2O_3 晶片进行了X射线双晶摇摆曲线测试,半高宽(FWHM)在 $0.09\sim 0.10^\circ$ 之间,可见采用光学浮区法可以制备高质量的A: Al_2O_3 晶体.

2 晶体缺陷分析

采用光学浮区法生长A: Al_2O_3 晶体,生长工艺对晶体质量起着决定作用.卤素灯输出功率、旋转速率、生长速率不合适,都会导致气泡、小角度晶界、溶质尾迹等宏观缺陷,甚至导致晶体生长不顺利.调整和优化工艺参数,可以减少甚至消除宏观缺陷,从而提高晶体透光率.为了研究生长工艺对A: Al_2O_3 晶体晶体缺陷的影响,将A: Al_2O_3 晶体沿生长方向和垂直于生长方向进行切割、打磨、抛光,通过X射线衍射仪(BRUKER-D8)、扫描电镜(FEI Quanta200)、偏光显微镜(“Olympus”BH-2)对晶体进行缺陷观察.

2.1 小角度晶界

晶体由高温到室温的冷却过程中,晶体的位错受热应力的作用而重新排列为有序组态(多边化过程),从而形成小角度晶界.X射线双晶摇摆曲线可以反映晶体中位错密度、晶面弯曲、小角度晶界和镶嵌结构等信息.为了对晶体完整性进行表征,测试了沿晶体生长方向晶片的X射线双晶摇摆曲线,如图3所示.曲线的半峰宽值(full width at half maximum, FWHM)为 0.121° ,主峰左侧有一次峰引起的肩,这是由于晶体中存在小角度晶界镶嵌所致,小角度晶界两侧的晶体绕(001)轴相对转动约 0.10° .在此镶嵌结构中,由于晶界两侧的晶粒取向不一致,导致Bragg衍射角度不同,从而使摇摆曲线出现了

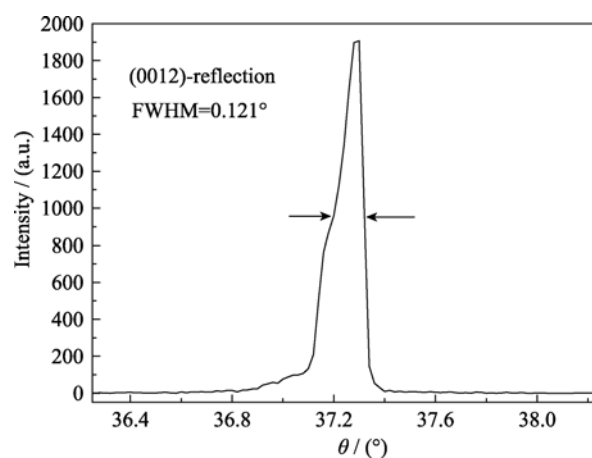


图3 光学浮区法生长Cr: Al_2O_3 晶体(0012)面的摇摆曲线
Fig. 3 (0012) rocking curve of Cr: Al_2O_3 single crystal grown by floating zone method

一个主衍射峰和一个次峰. 小角度晶界是晶体中普遍存在的一种缺陷. 它的能量主要来源于形成位错的能量和将位错排成有关组态所做的功, 位错密度又决定于晶粒间的位相差, 小角度晶界能 γ 与位相差 θ 的关系:

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (1)$$

其中: $\gamma_0 = Gb/4\pi(1-\nu)$ 为常数, 它取决于材料的切变模量 G 、Poisson 比 ν 和 Burgers 矢量 b ; A 为积分常数, 取决于原子的错排能. 由公式(1)可知, 小角度晶界的晶界能随位相差增大而增大^[17-18]. 对于光学浮区法生长 A:Al₂O₃ 晶体, 小角度晶界的形成主要是位错在热应力激发下发生移动, 不在同一滑移面上的位错, 由于它们的应力场之间的交换作用, 而使得它们终止在平衡位置, 最后排成一行而形成小角度晶界^[19]. 小角度晶界的存在破坏了晶体的结构完整性, 在薄膜生长过程中小角度晶界会继承到薄膜中导致薄膜质量下降. 合理地设计固-液界面形状以及冷却和退火过程中的降温速率可以有效降低小角度晶界.

2.2 包裹体

包裹体是光学浮区法生长 A:Al₂O₃ 晶体中最常见的缺陷. 包裹体主要是溶解在熔体中的氧气和多晶料棒中氧离子转化成的气泡, 如图 4(a)所示. 气泡的形成主要与晶体生长温度有关. 生长温度较低时, 这些气泡主要集中在晶体中央, 晶体边缘部位很少有这种气泡, 并且随着加热功率增加而向中心收缩. 提高加热功率, 可以得到气泡很少的晶体. 气泡的减少机制, 主要与溶质的溶解度和熔区的对流有关. 晶体生长过程中, 熔体依靠对流来加热, 氧气被夹杂进入了熔体之中. 当熔体温度较低时, 氧气被包裹在熔体之中形成气泡, 而当熔体温度较高时, 对流速度较快, 氧气能够快速扩散出熔体. 在晶体生长过程中, 由于气泡在固体中的溶解度小于在液体中的溶解度, 气泡在固-液界面逐渐聚集, 成核, 生长, 并最终凝固在晶体之中. 图 4(b)为图 4(a)局部放大的照片, 在图 4(b)可以看见球形的气泡和两个小气泡. 在晶体剖面的 SEM 照片中还可

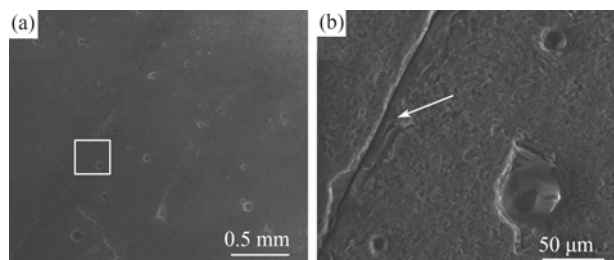


图 4 A:Al₂O₃ 晶体横切面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the cross-section of A:Al₂O₃ crystal

以看到一条宽度大约为 8 μm 的裂纹、气泡和裂纹, 表明当加热功率较小时, 晶体质量较差.

此外, 包裹体的形成还与晶体生长速率和旋转速率有关. A:Al₂O₃ 晶体生长实验发现, 当生长速率为 5 mm/h, 旋转速率为 15 r/min 时, 晶体中有包裹体出现. 包裹体多为浑圆形, 也有部分呈圆形, 直径一般为十几个微米, 如图 5(a)所示. 将生长速率降为 3 mm/h, 将旋转速率提高为 30 r/min 时, 晶片中有很少的气泡, 如图 5(b)所示. 晶体生长时, 籽晶棒和原料棒的旋转对熔体起搅拌作用, 能够减少扩散层厚度, 增加径向温度的对称性, 改变固-液界面的形状. 转速较小时, 自然对流占主导作用, 易形成凸界面, 气流沿石英管壁上升并从固液界面中心向熔体扩散, 气泡容易被截留; 转速较大时, 熔体中心的热流体上升, 强迫对流占主导作用, 易形成凹界面, 气流从固-液界面中心向边缘扩散. 光学浮区法生长 A:Al₂O₃ 晶体过程中, 当转速较慢时, 气体来不及扩散而成核进入晶体, 从而形成晶体中的气泡; 当降低生长速率, 增加旋转速率时, 气体能够及时向熔体中扩散, 在界面周围不容易达到饱和状态, 因而不能进入晶体. 因此, 可以通过降低生长速率, 增加旋转速率, 强迫气体扩散, 减少气体包裹物的出现.

2.3 胞状组织

图 6 分别显示在生长速率为 3 mm/h, 旋转速率为 15 r/min 条件下制得的 A:Al₂O₃ (A=Cr, Fe, Ni) 晶体横切面在偏光显微镜下的形貌图. 由图 6 可以看见 Cr:Al₂O₃ 晶体呈现由中心向四周放射的辐条结构, 而 Fe:Al₂O₃ 和 Ni:Al₂O₃ 晶体横切面则呈现如同山脊一样的结构, 这种组织结构即为胞状组织 (Cellular Structure), 黑点即为胞状组织的接头处. 胞状组织是由于固-液界面温场的扰动引起的, 并且首先在晶体中心形成, 随后向四周扩散^[20]. 在晶体生长过程出现组分过冷后, 晶体生长平坦界面遭到破坏, 从而转变为胞状界面. 胞状界面达到稳定的形状后,

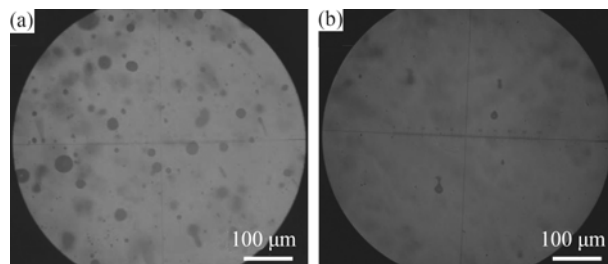


图 5 A:Al₂O₃ 晶体中的包裹物

Fig. 5 Inclusions in A:Al₂O₃ crystals

(a) Growth rate: 5 mm/h, rotate rate: 15 r/min; (b) Growth rate: 3 mm/h rotate rate: 30 r/min

晶体生长将是此稳定的胞状界面以恒速向熔体中推进. 胞状界面是由网状的沟槽分割开来的胞, 沟槽中的浓度较大, 而胞状体突出的顶部部分, 杂质浓度较低. 在这样的界面向熔体推进时所长成的晶体, 其中溶质浓集; 而相应于胞中心所长成的晶体, 其中溶质贫乏. 在这样的晶体中, 柱面的溶质浓集的边界将晶体划分成许多柱体. 这种由浓集的溶质所勾划出来的亚组织即为胞状组织^[20]. 根据 Cockayne 等的描述, 在光学浮区法生长晶体过程中, 胞状组织明显受旋转速率的影响^[5]. 对于 A:Al₂O₃ 晶体, 胞状组织的出现表明, 当生长速率为 5 mm/h, 旋转速率为 15 r/min 时, 熔体的实际温度低于凝固点, 熔体处于组分过冷状态. 当生长速率为 3 mm/h, 旋转速率为 30 r/min 时, 组分过冷得到了有效抑制, 生长的 A:Al₂O₃ 晶体经抛光后没有发现胞状组织.

2.4 溶质尾迹

光学浮区法生长 A:Al₂O₃ 晶体过程中容易形成胞状界面, 在胞状界面相邻的胞间沟槽内, 充满了溶质浓集的熔体, 如果组分过冷严重, 则沟槽加深. 在沟槽深处虽然温度较低, 但其中溶液浓度较高、溶液的凝固点较低而保持液态. 当生长工艺的参数起伏时, 有可能将这些浓度较高、凝固点较低的溶液封闭在晶体中. 沟槽中浓度较高的熔体, 在晶体中的温度梯度作用下, 将沿着温度梯度方向爬行. 爬行的结果造成了晶体中溶质的再分布, 在爬行的

路径上留下了溶质浓集的痕迹, 即为溶质尾迹 (Solute trails)^[20]. 当晶体生长速率较快时, 这些熔体爬行的速率跟不上晶体生长速率, 最终凝固在晶体之中构成溶质沉淀^[21]. 图 7 为生长速率为 3 mm/h, 旋转速率为 20 r/min 时所生长的 A:Al₂O₃ 晶体沿生长方向晶片在偏光显微镜下的照片, 可以看到粗大的溶质尾迹布满晶体. B. Cockayne 发现提拉法生长的红宝石晶体时, 即使不纯物质浓度小于 10⁻⁵, 溶质尾迹依然与晶体生长过程中不纯物质有关^[22]. 对于光学浮区法生长 A:Al₂O₃ 晶体, 其不纯物质可能为空气中的 N₂ 和 O₂. 在高温条件下, 这些气体通过扩散进入熔体之中, 即使这些气体的含量在熔体中非常低, 但足以导致熔体分凝系数的改变. 所以, 光学浮区法生长的 A:Al₂O₃ 晶体, 溶质尾迹可能与气体溶入熔体之中自发成核有关. O₂ 在固-液界面的不平衡分布或者氧缺位都有可能造成溶质尾迹这种缺陷. 关于光学浮区法生长 A:Al₂O₃ 晶体, 溶质尾迹的形成机制有待进一步研究.

3 性能测试

3.1 吸收光谱

采用分光光度计 (Shimadzu: UV-3600 PC) 对 A:Al₂O₃ 晶体进行了光谱测量, 波长范围为 200~800 nm, 如图 8 所示. 从图 8(a) 可以看出, 波长 411 和 558 nm

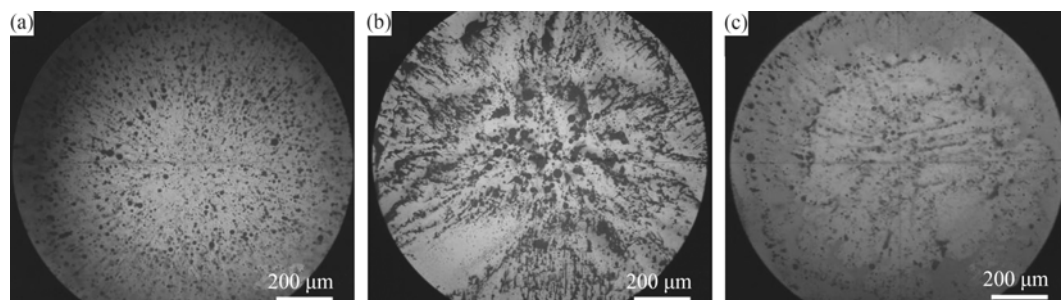


图 6 A:Al₂O₃ 晶体中的胞状组织

Fig. 6 Cellular structures observed in A:Al₂O₃ crystals

(a) Cr:Al₂O₃, (b) Fe:Al₂O₃, (c) Ni:Al₂O₃, growth rate: 3 mm/h, rotate rate: 15 r/min

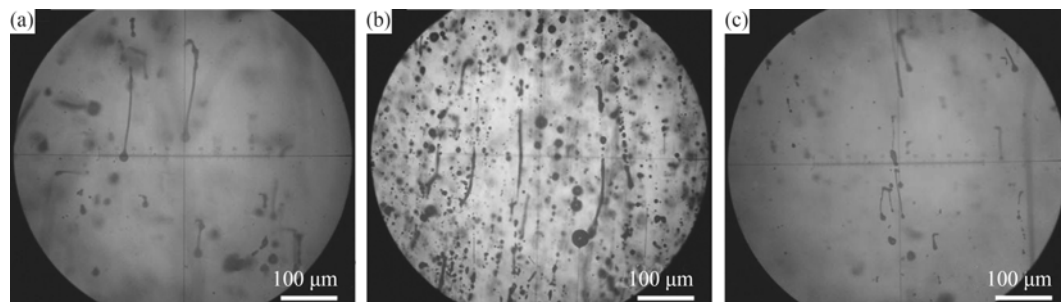


图 7 A:Al₂O₃ 晶体中的溶质尾迹

Fig. 7 Solute trails observed in A:Al₂O₃ crystals

(a) Cr:Al₂O₃, (b) Fe:Al₂O₃, (c) Ni:Al₂O₃, growth rate: 3 mm/h, rotate rate: 20 r/min

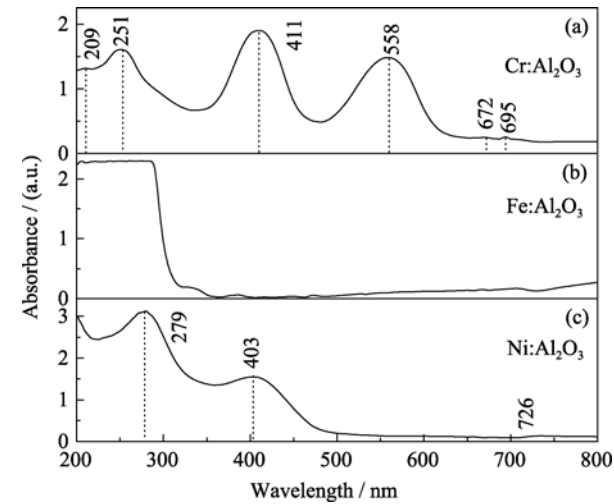


图 8 A:Al₂O₃ 晶体的吸收光谱
Fig. 8 Absorption spectra of the A:Al₂O₃ single crystals at room temperature

有 Cr:Al₂O₃ 晶体的特征吸收波峰, 分别对应于 $^4A_2 \rightarrow ^4F_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4F_2$ 的能级跃迁. 同时在波长 672 和 695 nm 也有两个吸收峰, 对应于 $^2E(G) \rightarrow ^4A_2(F)$ 的能级跃迁. 而在紫外波段, 在 251 nm 处有一个主要的吸收峰和在 209 nm 处的小峰, 分别对应于在红宝石晶体中 F 和 F⁺ 色心吸收峰^[23-24]. 对于 Ni:Al₂O₃ 晶体, 波长为 279 和 403 nm 处有两个较强的吸收峰, 分别对应于自旋允许的跃迁, 即从基态 $^3A_{2g}(^3F)$ 到三重轨道态 $^3T_{1g}(^3P)$ 和 $^3T_{1g}(^3F)$ 的跃迁. 同时, 在 726 nm 处有一小峰对应于自旋禁止的跃迁, 即从基态到 $^1T_2(^1D)$ 的跃迁^[25]. 与 Cr:Al₂O₃ 和 Ni:Al₂O₃ 晶体的吸收光谱图不同, Fe:Al₂O₃ 晶体表现出不一样的吸收光谱图, 如图 8(c)所示. 可以看出, Fe:Al₂O₃ 晶体在 300 nm 处有一较强的吸收边, 吸收峰位于 210 nm 处, 并且在 300~800 nm 波长范围内, Fe:Al₂O₃ 晶体具有良好的透光性.

3.2 荧光光谱

Cr:Al₂O₃ 晶体样品通过激光荧光光谱仪 (Princeton Instruments-Acton SP 2750) 固体激光器在 350nm 波长激发下测得荧光光谱. 图 9 为不同 Cr³⁺ 掺杂量的 Cr:Al₂O₃ 晶体的荧光光谱. 可以看出, Cr:Al₂O₃ 在 697 和 698 nm 有两个主要的荧光发射峰, 这两个主峰是所谓拉曼线 R₁ 和 R₂, 对应于 $^2E(G) \rightarrow ^4A_2(F)$ 的跃迁. 主峰旁边有一些很弱的小峰即是所谓的 N 线和边带^[13, 24]. 同时, 可以发现 697 和 698 nm 峰的峰强随着 Cr³⁺ 掺杂浓度的增加而逐渐增强.

3.3 介电性能

为了测量晶体的介电性能, 样品沿生长方向切

割成厚度约为 1 mm 的圆片, 两个大面喷金作为导电极, 通过精密阻抗分析仪(HP 4284A)测试了介电系数和介电损耗与温度的依赖关系. 样品通过加热炉加热, 样品温度由靠近样品的热电偶测定, 升温范围为 25~400℃. 图 10 为 A:Al₂O₃ 晶体的介电温谱, 可以看出, 介电系数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 随温度变化平稳, 表明 A:Al₂O₃ 在此温度范围内具有良好的温度稳定性. 表 2 为 A:Al₂O₃ 晶体室温下在不同频率

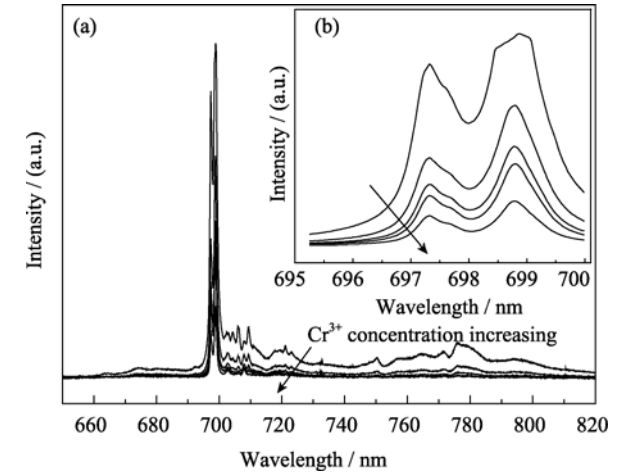


图 9 Cr:Al₂O₃ 晶体的荧光光谱
Fig. 9 Fluorescence spectra of the Cr:Al₂O₃ single crystals, the concentrations of Cr³⁺ were 0.1wt%, 0.3wt%, 0.5wt%, 1.0wt%, 1.5 wt%, respectively

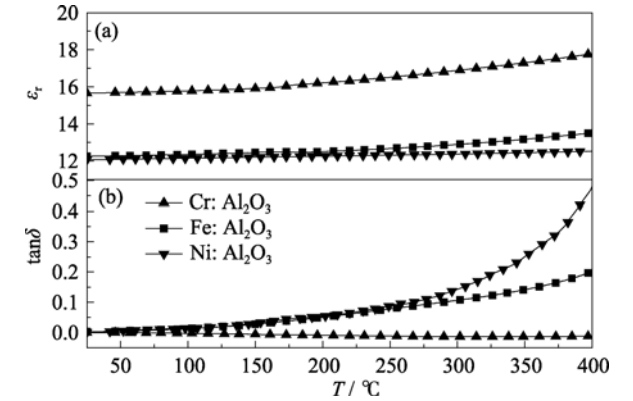


图 10 A:Al₂O₃ 晶体的在 1 MHz 下的介电温谱
Fig. 10 Dielectric constant ϵ_r and the loss tangent $\tan\delta$ of A:Al₂O₃ crystals as a function of temperature at 1 MHz

表 2 室温下 A:Al₂O₃ 晶体的介电系数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$
Table 2 Dielectric parameters of A:Al₂O₃ crystals measured at room temperature

| Frequency/ kHz | Cr:Al ₂ O ₃ | | Fe:Al ₂ O ₃ | | Ni:Al ₂ O ₃ | |
|-------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| | ϵ_r | $\tan\delta$ | ϵ_r | $\tan\delta$ | ϵ_r | $\tan\delta$ |
| 1 | 15.485 | 0.0273 | 12.259 | 0.0341 | 12.115 | 0.0590 |
| 10 | 15.458 | 0.0008 | 12.596 | 0.0143 | 12.313 | 0.0161 |
| 100 | 15.420 | 0.0005 | 12.348 | 0.0077 | 12.115 | 0.0058 |
| 1000 | 15.664 | 0.0002 | 12.274 | 0.0028 | 12.071 | 0.0012 |

下的介电系数 ε_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 。可以看出, A:Al₂O₃ 晶体在室温 1000 kHz 下具有较高的介电系数 ε_r (12.1~15.7)和较小的介电损耗 $\tan\delta$ (0.0020~0.0002)。

4 结论

采用光学浮区法生长了 $\phi(6\sim 8)\text{mm}\times(60\sim 80)\text{mm}$ 的 A:Al₂O₃ 晶体。晶体的生长方向为 $\langle 001 \rangle$ 方向, X 射线双晶摇摆曲线表明 A:Al₂O₃ 晶体具有良好的晶体质量。通过 X 射线衍射、扫描电镜、偏光显微镜研究了 A:Al₂O₃ 晶体中的小角度晶界、包裹体和溶质尾迹等缺陷, 研究表明调整和优化工艺参数, 可以减少甚至消除宏观缺陷。对 A:Al₂O₃ 晶体的吸收光谱、介电性能和 Cr:Al₂O₃ 晶体的荧光光谱进行了测试, A:Al₂O₃ 晶体表现出较高的介电系数 ε_r (12.1~15.7)和较小的介电损耗 $\tan\delta$ (0.002~0.0002)。

参考文献:

- [1] Song C, Hang Y, Xia C, *et al.* Characteristics of large-sized ruby crystal grown by temperature gradient technique. *Opt. Mater.*, 2005, **27**(4): 699–703.
- [2] Moncorgé R, Boulon G, Vivien D, *et al.* Optical properties and tunable laser action of Verneuil-grown single crystals of Al₂O₃:Ti³⁺. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **24**(6): 1049–1051.
- [3] Peshev P, Delineshev S, Petrov V, *et al.* Bridgman-stockbarger growth and spectral characteristics of Al₂O₃: Ti³⁺ single crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 1988, **23**(5): 641–645.
- [4] Perner B, Kvapil J, Pletil Z. The influence of protective atmosphere on the growth of ruby single crystals by Czochralski method. *J. Cryst. Growth*, 1981, **52**(2): 552–555.
- [5] Cockayne B, Chesswas M, Gasson D. Facetting and optical perfection in Czochralski grown garnets and ruby. *J. Mater. Sci.*, 1969, 450–456.
- [6] Wu A H, Pan S K, Xu J, *et al.* Spectral properties of Yb:GdVO₄ crystals. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**(3): 888–891.
- [7] Yan X, Wu X, Zhou J, *et al.* Growth of Tm: Ho: YVO₄ laser single crystals by the floating zone method. *J. Cryst. Growth*, 2000, **212**(1/2): 204–210.
- [8] Yan X, Wu X, Zhou J, *et al.* Growth of laser single-crystals Er:YVO₄ by floating zone method. *J. Cryst. Growth*, 2000, **220**(4): 543–547.
- [9] Gu G, Takamuku K, Koshizuka N, *et al.* Large single crystal Bi-2212 along the c-axis prepared by floating zone method. *J. Cryst. Growth*, 1993, **130**(1/2): 325–329.
- [10] Fujii T, Watanabe T, Matsuda A. Single-crystal growth of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} (Bi-2223) by TSFZ method. *J. Cryst. Growth*, 2001, **223**(1/2): 175–180.
- [11] Saito M. Growth process of gas bubble in ruby single crystals by floating zone method. *J. Cryst. Growth*, 1986, **74**(2): 385–390.
- [12] Saito M. Gas-bubble formation of ruby single crystals by floating zone method with an infrared radiation convergence type heater. *J. Cryst. Growth*, 1985, **71**(3): 664–672.
- [13] Gugushev C, Gotze J, Gobbels M. Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy of synthetic ruby crystals grown by the optical floating zone technique. *A. Mineral.*, 2010, **95**(4): 449–455.
- [14] Shen H, Xu J, Wu A, *et al.* Growth and characterization of magneto-optical YFeO₃ crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 2007, **42**(10): 943–947.
- [15] 申 慧, 徐家跃, 郁金星, 等(SHEN Hui, *et al.*). 光学浮区法生长 YFeO₃ 晶体. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(6): 1099–1102.
- [16] Tzing W, Tuan W. Exaggerated grain growth in Fe-doped Al₂O₃. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18**(14): 1115–1117.
- [17] 唐慧丽, 董永军, 徐 军, 等(TANG Hui-Li, *et al.*). ScAlMgO₄ 晶体的生长缺陷. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2008, **36**(5): 689–693.
- [18] 李红军, 赵广军, 曾雄辉, 等(LI Hong-Jun, *et al.*). 高温闪烁晶体 Ce:YAP 中的小角度晶界. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(5): 1186–1190.
- [19] 张克从, 张乐穗. 晶体生长科学和技术, 2 版. 北京: 科学出版社, 1997: 486–505.
- [20] 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 189–219.
- [21] Bardsley W, Boulton J, Hurlle D. Constitutional supercooling during crystal growth from stirred melts: III. The morphology of the germanium cellular structure. *Solid State Electron.*, 1962, **5**(6): 395–403.
- [22] Cockayne B. Developments in melt-grown oxide crystals. *J. Cryst. Growth*, 1968, **(3/4)**: 60–70.
- [23] Long X, Wang G, Han T P. Growth and spectroscopic properties of Cr³⁺-doped LaSc₃(BO₃)₄. *J. Cryst. Growth*, 2003, **249**(1/2): 191–194.
- [24] Wang G, Gallagher H, Han T, *et al.* Crystal growth and optical characterisation of Cr³⁺-doped YAl₃(BO₃)₄. *J. Cryst. Growth*, 1995, **153**(3/4): 169–174.
- [25] Jouini A, Yoshikawa A, Guyot Y, *et al.* Potential candidate for new tunable solid-state laser between 1 and 2 μm: Ni²⁺-doped MgAl₂O₄ spinel grown by the micro-pulling-down method. *Opt. Mater.*, 2007, **30**(1): 47–49.