

$$-6.459(\sigma - 1)^2 + 11.032(\sigma - 1)^3 - 11.276(\sigma - 1)^4 + 5.342(\sigma - 1)^5, \quad (26)$$

$$\nu_0 = 0.358,$$

其中声速  $c$  的实验压力为 30—70 万巴。利用 (26) 式的声速结果, 由 (14) 式得到的 Grüneisen 系数列于表 1。由此 Grüneisen 系数和 Hugoniot 实验结果 (25), 按照 (12) 式和 (19) 式所计算的等熵压缩线和击波阵面温度示于图 1 和图 2。

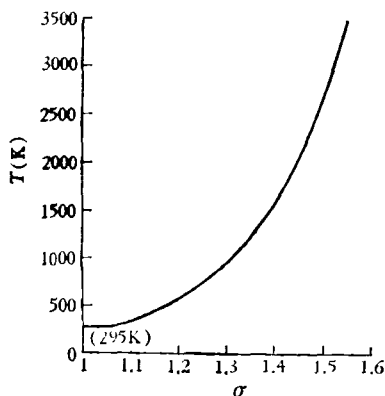


图 2 温度  $T$  与压缩比  $\sigma$  的关系曲线  
(计算中初始温度  $T_0 = 295\text{K}$ , 比热  $c_v = 0.896 \times 10^7$  尔格/克·K)

### 三、讨 论

关于 Grüneisen 系数, 利用实验数据来确定它, 无论哪种方法对实验精度的要求都是比较严的。文献 [1] 中的“二次压缩”法要测定两种材料的冲击压缩实验数据。它主要是利用了两种材料的波阻抗之差造成待测样品中的二次

压缩状态。所以, 它对密度较大的材料是不易实施的。而且获得的 Grüneisen 系数的准确性, 要受到配用的高阻抗材料的 Hugoniot 关系之偏差的影响。文献 [2—4] 中的“多孔物质压缩”法则使用了同种物质的初始密度不同的两种样品, 它建立的基础是, 同种物质的初始密度不同的多孔材料和密实材料的冷压、冷能及 Grüneisen 系数值是相同的。这是不严格的。实际上, Grüneisen 系数及冷压、冷能不但与材料的其它物理性质相关, 而且与材料的初始比容  $\nu_0$  相关。本文采用同样试件的 Hugoniot 数据和声速测量值来确定 Grüneisen 系数, 从理论上避免了上述两种方法的缺点。它可以适用于任何材料。由 (14) 式可见, 这一方法实质上是基于 Hugoniot 线的斜率与等熵压缩线的斜率之差以及 Hugoniot 线的斜率与其弦的斜率之差。所以, 它对确定低密度材料的 Grüneisen 系数将更为有效。

上述的所有方法皆是对高压实施较易, 对低压较难。

### 参 考 文 献

- [1] Г. А. Адауров, А. Б. Балашов, А. Н. Дремин, *Изв. АН СССР, Сер. Геофиз.*, **5** (1961), 712.
- [2] Л. В. Альшулер, К. К. Крупников, В. Н. Леднев, В. Н. Жучинин, М. И. Бражник, *ЖЭТФ*, **39-1**(1960), 874.
- [3] К. К. Крупников, М. И. Бражник, В. П. Крупникова, *ЖЭТФ*, **42-3** (1962), 675.
- [4] С. Ы. Кормер, А. И. Фунтиков, В. Д. Урхин, А. Н. Колесникова, *ЖЭТФ*, **42-3** (1962), 686.

## 钆镓石榴石单晶中的缺陷\*

刘 琳 张志友

(中国科学院物理研究所)

### 一、引 言

做磁泡材料基片用的钆镓石榴石单晶(即  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , 简称为 GGG), 要求有很高的完整

性。GGG 晶体中的缺陷, 特别是露在晶片表面的缺陷, 会影响外延磁性膜的质量, 在外延膜中形成钉扎, 阻碍磁泡运动。GGG 晶体中发现的

\* 1979 年 4 月 10 日收到。

主要缺陷有包裹物、核心、生长条纹和位错。为了得到完整性好的晶体,观察和研究这些缺陷,找出消除这些缺陷的规律,就显得十分必要了。

## 二、实验方法

在需要检查的晶体部位,切取 1.8—2.0mm 厚的薄片,经研磨、抛光和超声清洗三道工序后,样品厚度约为 1.2mm。这种抛光的片子就可在偏光显微镜下观察包裹物和核心两种缺陷。若要观察位错,则可将上述处理后的片子放入热磷酸中腐蚀约 10 分钟,这时片子上就会形成蚀坑或其它侵蚀图象。

## 三、观察及结果

### 1. 包裹物

在我们用提拉法生长的 GGG 单晶中,观察到的包裹物大都具有规则的多边形形状。大者十几微米,小者几微米。常见的为三角形、六角形和切去角的三角形。有时肉眼都能看到包裹物的金属光泽。P Chaudhari<sup>[1]</sup>曾对这种包裹物做过微探针分析,发现主要成分为铌。这种包裹物往往沿晶体中的一些生长层分布着,包裹物各条边之间以及与晶体主体之间也没有一定的取向关系,这说明它们是在晶体生长过程中被捕入晶体之中的。

晶体是在铌坩埚中生长。组成晶体的原料之一  $Ga_2O_3$  在高温下分解成为镓的亚氧化物和氧,在靠近坩埚壁的地方,氧与铌形成氧化铌而溶于 GGG 的熔体中。在用感应炉加热生长晶体时,作为热源的坩埚在炉内温度最高。在坩埚壁形成的氧化铌随熔体对流流向坩埚中心。而坩埚中心又是坩埚中温度最低的地方,于是铌又再次结晶出来,进而被生长着的晶体捕入晶体中。

在铌包裹物的各种形状中,我们发现少量五角形的存在,我们认为这可能是铌的五次孪晶。因为有人曾发现过铜的五次孪晶<sup>[2]</sup>,而且由 X 射线得到了证明。

在同一根晶体中,铌包裹物的分布密度大致是开始大,尾部小,但有一些,中间几乎没有。铌包裹物的这种分布,对于选取有实用价值的晶体片子是有利的,可以从晶体中切取没有或很少有包裹物的片子做磁泡材料的基片。

晶体中的包裹物会引起应力及位错环,因而生长晶体时必须避免坩埚温度升得过高;向生长室中通入含有一定氧分压的氮气来抑制三氧化二镓 ( $Ga_2O_3$ ) 的分解;选用高纯氮气,也可以减少晶体中铌包裹物的含量。

### 2. 核心

提拉法生长的 GGG 单晶,在晶体中心会有应力区存在。在沿  $\langle 111 \rangle$  方向提拉晶体中,这应力区是由于形成了  $\{112\}$  和  $\{110\}$  小面的缘故。这种应力区通称为核心。从有核心的晶体上切下的样品,在正交偏光显微镜下观察,会发现应力花样。X 射线测量结果发现小面区域的晶格参数要比非小面区大  $0.001 \text{ \AA}$ <sup>[3]</sup>。这种晶格参数的差别将会影响外延膜的质量。

出现核心应力的原因说法不一。有一种看法认为小面区域含有过高的氧空位<sup>[4]</sup>,GGG 中用  $Eu^{+3}$  和  $Tb^{+3}$  激活的荧光测量结果对上述看法给与了一定支持<sup>[5]</sup>。

晶体生长时固液界面的形状直接影响着核心的形成。如果生长晶体时固液界面是平的,生长的晶体就没有核心。坩埚中熔体的对流状态是影响固液界面形状的一个重要因素。坩埚中的对流有两种:自然对流和强迫对流。自然对流是由于坩埚壁受热而使熔体向上,流向中心;强迫对流是熔体因晶体旋转而由坩埚中心向四周流动。通过改变晶体转速或改变生长着的晶体直径,可以改变强迫对流的大小,从而改变坩埚中熔体的对流状态,造成一个平坦的固液界面,来防止核心的形成。

### 3. 生长条纹

图 1 是生长条纹的侵蚀图象。不经侵蚀的样品在正交偏光下也可以观察生长条纹引起的应力双折射条纹。图 1 中细条纹的间隔大约为  $1 \mu m$ ,这近似地等于晶体生长时每转一周所上升的距离。可见图 1 中的细条纹可能是因晶体

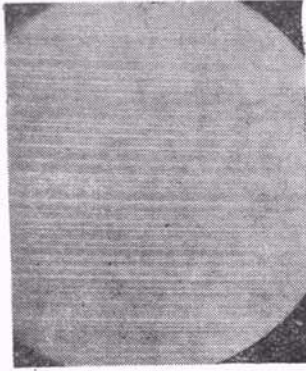


图 1 GGG 单晶的生长条纹( $\times 400$ )

旋转造成坩埚中液流的变化和温度的起伏, 从而引起组分的细微变化, 表现为旋转型生长条纹。提高控温精度无疑会消除一些因大的温度起伏而造成的条纹, 但要完全消除生长条纹可能是很困难的。生长条纹不一定会对外延膜的质量产生影响。有人认为生长条纹对外延膜的影响程度取决于生长条纹与外延膜的交角, 如果交角很小的话, 就没有什么影响<sup>[4]</sup>。

#### 4. 位错

位错是 GGG 晶体中的主要缺陷之一。在我们用提拉法生长的晶体中, 主要发现有下列几种类型的位错:

##### (1) 长而直的位错线

用侵蚀法观察这种位错时, 表现为一些孤立的有时是排成列的位错蚀坑。它们在晶体的等径部分, 几乎直线地延伸下去, 蚀坑在同一晶片的上下表面有很好的对应关系。用应力双折射法观察这种位错应力花瓣, 焦平面从样品的上表面逐渐移至下表面, 所得图象说明是刃型位错。这种位错大都是籽晶中位错的延伸或籽晶熔接时产生的位错的延伸。选择无位错或少位错的籽晶, 保证籽晶与新生长的晶体很好熔接, 籽晶熔接后利用凸界面生长, 把延伸下来的位错排除, 然后缓慢地增大直径, 避免引入新的位错。这样, 此种类型的位错就可以大为减少, 以至消除。

##### (2) 包裹物周围的位错环

图 2 是包裹物引起的位错环的典型例子。图 2(a) 给出的是在一个与图面倾斜的平面内

形成的两个位错环。图 2(b) 左上角所示的是在一个平面内形成的一个环; 右下角所示的是在两个不同的平面内各形成一个环。有时还会发现在三个不同平面内形成环。图 2 中位错的侵蚀效应是相当特殊的, 侵蚀从位错环在样品表面的露头点开始, 先形成蚀坑, 然后沿着位错线侵蚀下去而形成侵蚀管道, 这种侵蚀管道形象地显示了位错环的空间形态。

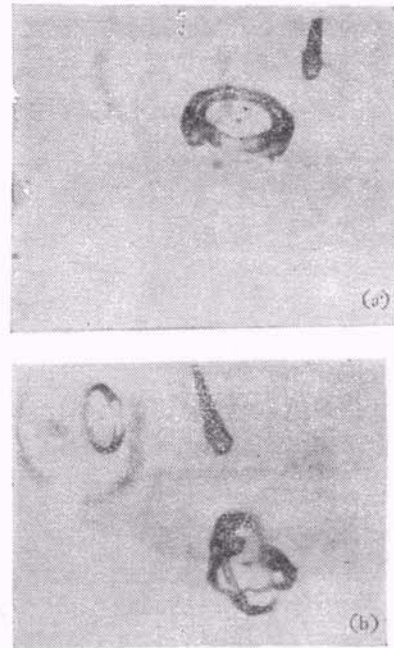


图 2

(a) 同一平面内形成两个位错环, 沿位错线的侵蚀管道, 显示了位错环的立体形象( $\times 250$ );  
(b) 左上角为在一个平面内只形成了一个位错环。右下角为在两个不同平面内分别形成的位错环( $\times 250$ )

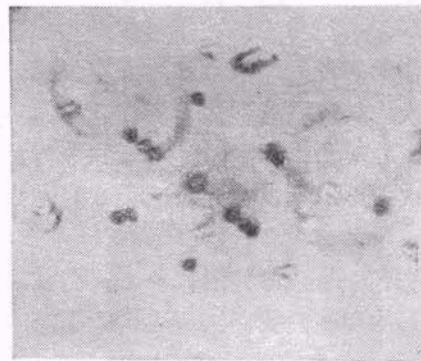


图 3 在三个不同平面内分别形成的位错环的蚀坑( $\times 260$ )

图 3 是位错环在晶片表面的露头点只形成蚀坑而无明显侵蚀管道的例子。从蚀坑的分布很容易看出在三个不同的平面内分别形成了一、二、三个环。J. W. Mathews<sup>[6]</sup> 用应力双折射法证实每对位错有相反的应力花结,因而确定每对位错蚀坑相应于一个位错环与晶片表面的两个露头点。高木正一<sup>[7]</sup>用逐次抛光侵蚀的办法发现每对蚀坑逐渐拉近而消失,从而也断定了一对蚀坑相应于位错环与晶片表面的两个交点。而我们这里用侵蚀法直接把位错环的立体图象表示出来了。

仔细检查这些位错环的中心处,都会发现有一个黑色包裹物存在,说明这些位错环是晶体中的包裹物引起的。在高温下生长着的晶体捕获了包裹物后,在晶体冷却时,由于包裹物与晶体基质的热胀系数不同,就在晶体与包裹物之间引起应力,这种应力导致了位错环的形成。在 GGG 晶体中,晶体的热胀系数大,因而铌包裹物在晶体中受压缩, J. W. Mathews<sup>[6]</sup>对应力符号作了检查证实了这一点。

位错环的存在是特别有害的。它的影响比单纯一个包裹物要大得多。它们易于露头在晶片表面上,因而无疑会影响外延膜的性能。在晶体生长时,晶体内部形成的位错环,遇到晶体回熔时,将露出于回熔表面,并成为两条位错线而延伸下去。所以必须尽量减少晶体中的包裹物,其方法前面已讲过。为了降低其它包裹物的含量,还必须提高原料纯度,保持生长环境的清洁,防止其它杂质引入。

### (3) 螺螭线位错

图 4 和图 5 给出了螺螭线位错的例子。图 4 中螺线轴与晶片表面垂直相交。由于侵蚀得较深,所以不仅看到蚀坑,而且可以看到半圈螺旋。还可以发现这些螺旋不是圆的,而是具有多边形形状。图 5(a) 是一个螺旋轴与晶片表面平行时的透射显微图。螺旋线与晶片表面相交,侵蚀时在那些交点形成蚀坑,侵蚀作用沿螺旋线继续进行,以致形成侵蚀管道把两个对应的蚀坑沟通起来,在透射显微镜下就可以看到螺螭线位错的立体形象。图 5(b) 是这个位错

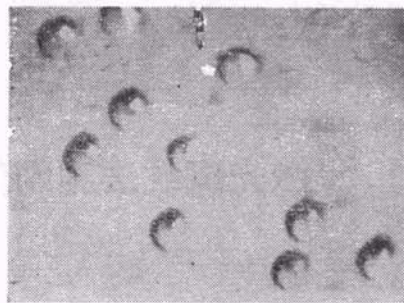


图 4 螺线轴与晶片表面垂直相交时,螺螭线位错的侵蚀图( $\times 140$ )

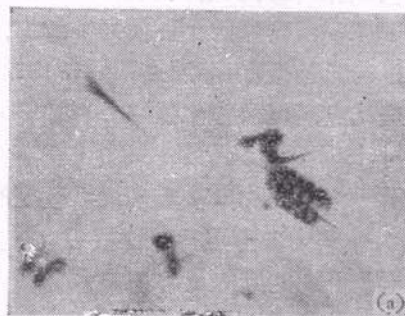


图 5

(a) 螺线轴与晶片表面平行时一个螺螭线位错的侵蚀图象。透射( $\times 150$ ); (b) 图 5(a) 所示螺螭线位错的侵蚀图象的反射图。侵蚀管道看不见了( $\times 150$ )

的反射显微图,可以看出蚀坑被显示出来,而连接蚀坑之间的侵蚀管道却几乎看不到了。

侵蚀法是一种观察位错的简便方法,这种方法不但会在位错露头处造成蚀坑,通过研究蚀坑的形状可以了解位错的性质,而且,如果侵蚀条件适当,还可以在晶体内沿位错线形成侵蚀管道,形象地显示出位错线的空间几何形状。

工作中得到南京大学物理系晶体专业同志们的大力协助,特此致谢。

(下转第 120 页)