

# 人工水晶的缺陷与品质\*

仲维卓

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

对人工水晶缺陷和质量的研究有过不少报道<sup>[1-4]</sup>,一般认为水晶中缺陷是由螺位错、刃位错和混合位错构成的<sup>[5-7]</sup>。本文作者认为水晶中缺陷主要是沿着三方偏方面体单形锥面发育的面缺陷。下面从缺陷形成的机理与  $\text{OH}^-$  之间的关系来讨论缺陷对水晶品质的影响。

## 一、缺陷的检查

### 1. X 射线形貌照相

形貌照相所揭露的水晶缺陷与晶体表面结构形态的方位特征是一致的。底面  $C$  上三方结构(三方丘或三棱锥)是由三方偏方面体锥面组成的<sup>[8]</sup>。从三棱锥结构的晶体上切取(0001)和(1101)样片,在形貌图中所显示的缺陷形态、方位特征与晶体的左右形相对应(见图 1, 2)。取(1010)样片,进行(1120)面衍射,在其貌相图中所见到的缺陷是沿着三棱锥面和沟槽形成的(见图 3)。在  $Y$  棒水晶中切取(1010)样片,可以看出各个晶区缺陷分布是不同的,同时还可可见到各族晶面之间存在着生长锥界面缺陷(见图 4)。

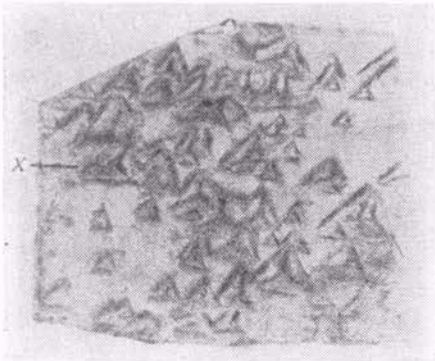


图 1 C(0001) 样片(1120) 面衍射貌相图(右形)

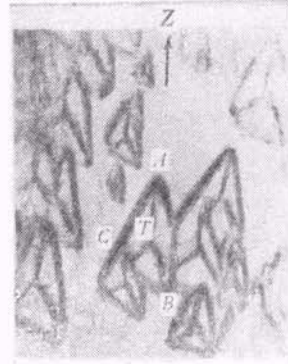


图 2  $r(1101)$  样片(1120) 面衍射貌相图(右形)  
( $TA, TB, TC$  为三根棱线)

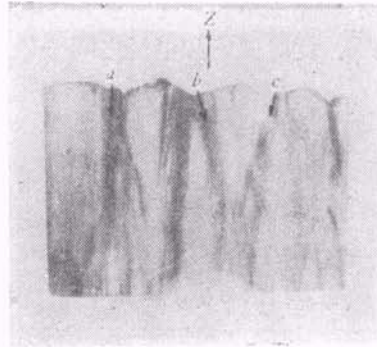


图 3 底面  $C$  显示三棱锥结构的晶体(1010)样片(1120) 面衍射貌相图 (a 为沿锥面之间沟槽分布的缺陷, b, c 为沿锥面分布的缺陷)

### 2. 腐蚀相

在常温下用氢氟酸腐蚀,在底面  $C$  (0001) 上见到与表面结构一致的三角锥,在双晶线的两侧三角锥方位倒转(见图 5)。腐蚀时间加长,则可见到三角锥状负坑(见图 6)。

\* 1979 年 2 月 24 日收到。

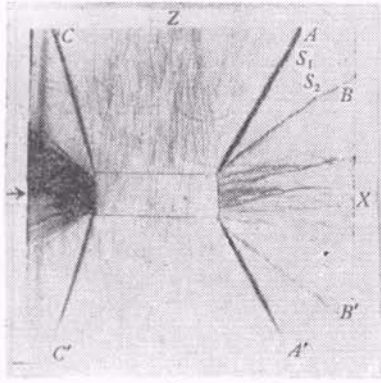


图4 Y棒水晶(10T0)样片(T2T0)面衍射貌相图

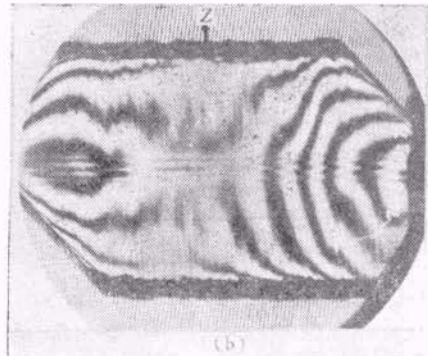
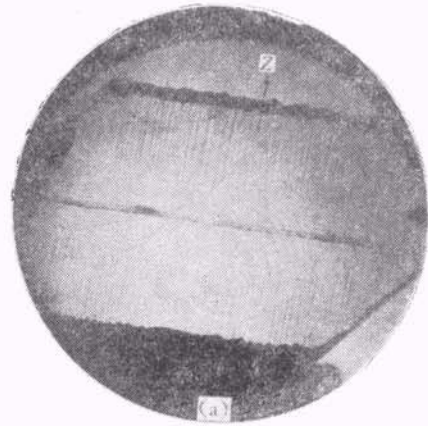


图7 (a) C(0001)面上具有三棱锥结构的晶体截面阴影图;  
(b) C(0001)面上具有三棱锥结构的晶体截面干涉图

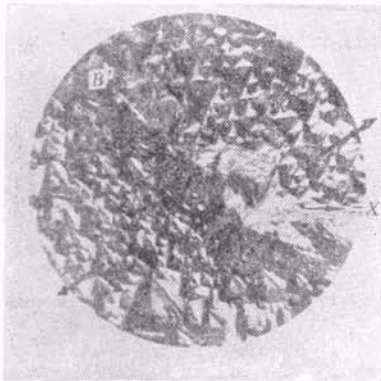


图5 C(0001)面蚀像(B为电学双晶线)

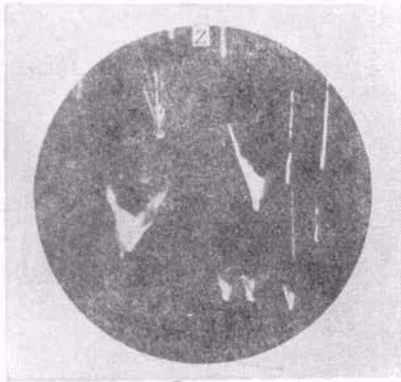


图6 沿三棱锥面蚀坑缺陷于显微镜下观察( $\times 40$ )

## 二、晶体缺陷与品质

晶体的品质(Q值)是用红外分光光度计测定的。

### 1. Y棒水晶的品质检查

从X射线形貌图、干涉图、阴影图和腐蚀相可见,Y棒水晶各个晶区的缺陷密度明显不同,Z区缺陷密度最低,+X区次之,而-X区最高。从 $3500\text{ cm}^{-1}$ 对各晶区的扫描吸收谱线也能看出各晶区质量的差异(见图8)。

### 2. 籽晶质量对晶体品质的影响

籽晶好坏与晶体品质的关系极为密切。用质量差的籽晶进行生长,结果表明,籽晶上的缺陷与晶体中的缺陷相互对应(见图9)。当晶体生长的物理、化学条件合适时,随着生长阶段的

### 3. 氮氛激光检查

试样厚1cm,表面抛光,用准直光照射和用干涉法检查晶体中的缺陷。在具有三棱锥结构的晶体表面上见到沿着锥面之间的沟槽所形成的平行缺陷线,在干涉图的相应部位条纹发生弯曲[见图7(a),(b)]。

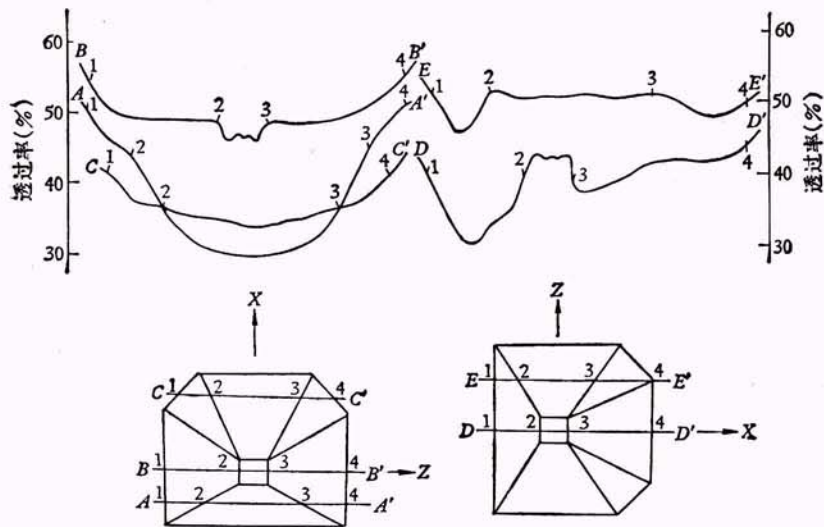


图8 Y棒水晶各晶区  $3500\text{ cm}^{-1}$  扫描曲线

推移,缺陷可以逐渐被淘汰。

### 3. 生长层

生长层是在生长过程中由于温度波动而形成的。当温度波动时,溶液中  $\text{SiO}_2$  出现超过饱和状态,形成胶体分子沉积于生长界面上,故该层在  $3500\text{ cm}^{-1}$  有明显的吸收(见图 10)。

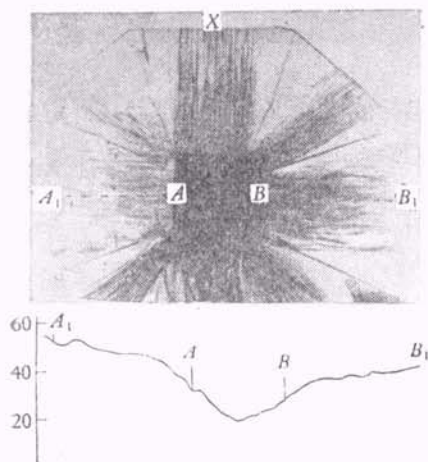


图9 籽晶缺陷的继承和  $3500\text{ cm}^{-1}$  扫描曲线  
(A 部位缺陷少; B 部位缺陷密集)

### 4. 底面 C 上的表面结构特征与缺陷发育

C 面显示三棱锥结构的晶体,红外在  $3500\text{ cm}^{-1}$  吸收较强,其干涉、阴影图中缺陷也较多

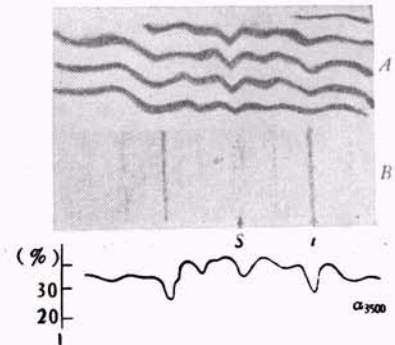


图 10 水晶的干涉 (A)、阴影 (B) 图与  $3500\text{ cm}^{-1}$  吸收对比  
(S 为籽晶; t 为生长层)

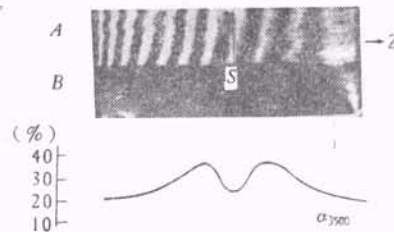


图 11 C 面显示三棱锥结构的晶体的干涉 (A)、阴影 (B) 图与  $3500\text{ cm}^{-1}$  吸收对比 (S 为籽晶)

(见图 11)。从  $3500\text{ cm}^{-1}$  扫描结果来看,吸收强度与缺陷发育是互相对应的。在籽晶两侧,吸收逐渐增强,说明三方偏方面体单形由籽晶向外逐次发育,而溶液中  $\text{SiO}_2$  过饱和度也是逐渐降低的。若生长时的物理、化学条件合适,

底面上显示出平滑的三方生长丘，晶体的透明度高，缺陷密度低， $Q$  值高，与之相对应的阴影图均匀，干涉条纹平滑， $3500\text{cm}^{-1}$  吸收亦小(见图 12)。

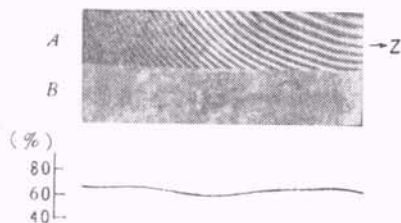


图 12 优质水晶干涉(A)、阴影(B)图与  $3500\text{cm}^{-1}$  吸收对比(试样厚 1 cm)

### 三、讨论

#### 1. 三方偏方面体单形的发育与缺陷

Z 切籽晶生长的晶体缺陷主要是  $\text{OH}^-$  等杂质沿着三方偏方面体锥面凝聚所形成的面缺陷，该单形是由 Si-O 四面体共轭螺旋构成的

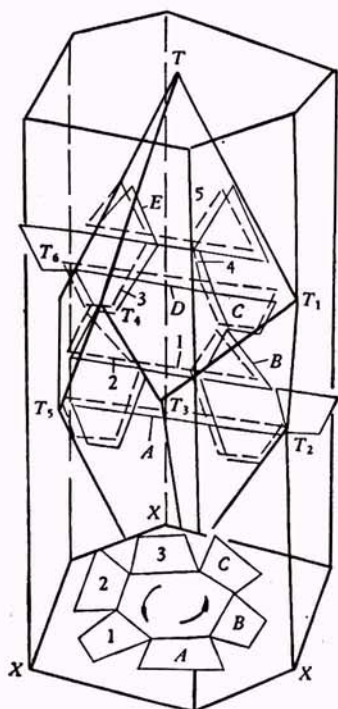


图 13 Si-O四面体构成共轭螺旋与三方偏方面体单形 [T] 对应关系 [A-B-C-D-E 与 1-2-3-4-5 为两对共轭螺旋(右形)]

物理

(见图 13)。Si-O 四面体自由端均已  $\text{OH}^-$  化，故容易吸附阳离子杂质 ( $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}\dots$ )，而杂质的介入使结构发生畸变，甚至遭到破坏，母液进入后形成汽-液包裹体。因为三方偏方面体单形在低的过饱和溶液中易于发育<sup>[8]</sup>，故在生长过程中保持溶液中一定量的  $\text{SiO}_2$  过饱和度是非常必要的。

#### 2. 导致缺陷形成的一些因素

(1) 籽晶上的缺陷通常会延伸到晶体中，特别是在生长初期(升温阶段)，籽晶表面被碱溶液溶蚀，形成与 Z 轴平行或斜交的蚀坑，这是缺陷形成的主要原因。

(2) 在生长过程中温度发生波动时，沿着生长界面出现胶体分子层，该层对  $3500\text{cm}^{-1}$  吸收大，故温度的稳定是十分重要的。

#### 3. Y 棒晶体中扇形缺陷线的形成

Y 棒晶体中扇形缺陷是沿各个晶区的生长锥界面形成的。缺陷方位与 Z 轴的夹角有对应的关系(见图 14)。当晶区  $S_1$ ,  $S_2$  生长速度较快时，AF 与 Z 轴夹角  $\alpha$  增大，XB 与 Z 轴的夹角  $\beta$  减小；当  $+X(\bar{1}\bar{1}20)$  面生长速率加快时， $\angle BXB'$  扇形角度变小， $\angle \beta$  增大；当  $C(0001)$  面生长速率快时，夹角  $\alpha$  变小；同样  $-X(11\bar{2}0)$  面生长速率快时， $\angle CTC'$  扇形角度变小，CT 与 Z 轴的夹角  $\gamma$  增大。

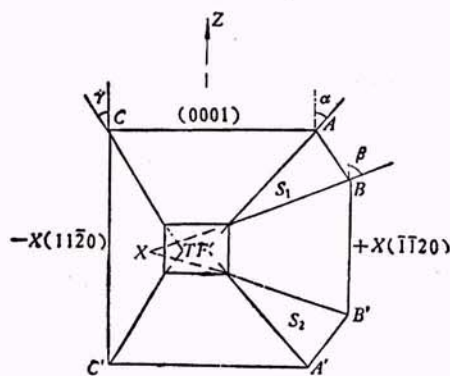


图 14 Y 棒晶体中扇形缺陷线发育与各族晶面生长速率之间的关系

## 参 考 文 献

- [1] D. M. Dodd and D. B. Fraser, *Am. Min.*, **52** (1967), 149—160  
 [2] D. W. Rudd, E. E. Houghton and W. J. Carroll *Western Electric Engineer*, **1**(1966), 22.  
 [3] Fumiko Iwasaki, *Japanese J. of Appl. Phys.*, **17** (1978), 5.

- [4] K. Moriya and T. Ogawa, *J. Crystal Growth*, **44**(1978), 8.  
 [5] A. R. Lang and V. F. Miuseov, *J. Appl. Phys.*, **38**(1967), 2447.  
 [6] A. C. Melaren, C. F. Osborne and L. A. Saunders, *J. Phys Stat. Sol., (a)*, **4**(1971), 235—247.  
 [7] S. Homma and M. Iwata, *J. Crystal Growth*, **19** (1973), 125.  
 [8] 仲维卓, *物理学报*, **28**(1979), 240.

# 非晶态硫系化合物半导体的制备和电导特性的研究\*

陈光华 王印月 张仿清 吴锦华  
 (兰州大学物理系)

本文对四种硫系玻璃半导体材料的制备工艺和电导的温度特性进行了研究,给出了室温下电导率及电导激活能的实验数据.把所得结果同国外工作进行了比较,并对一些问题进行了初步讨论.

X射线衍射强度曲线分析及电子显微镜观察,这四种材料均已形成无序性优良的非晶态半导体.对于薄膜  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{S}_2\text{Sb}_2$  样品,是将它的块状样品做成靶子,在真空溅射台内溅射而成.

## 一、非晶态半导体的电导率

## 2. 电导率的测量

根据 Mott-CFO 模型<sup>[1]</sup>,非晶半导体的导电过程有四种不同的类型,即扩展态中的电导、带尾定域态中的电导、禁带定域态中的电导以及在低温下的变程跳跃电导,总的直流电导率同温度的关系可表示为

我们在 200—500K 的温度范围内,测量了样品电导率随温度的变化关系.对电阻率不太大的材料可采用数字电压表或电位差计来测量.对于象  $\text{As}_2\text{S}_3$  (室温下的电阻率约  $10^{15}\Omega \cdot \text{cm}$  )

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT} + \sigma_1 e^{-E_1/kT} + \sigma_2 e^{-W_2/kT} + \sigma_2 e^{-A/T^4}, \quad (1)$$

其中第一项为扩展态中的电导率,第二项为带尾定域态中的电导率,第三项为禁带定域态中的电导率,第四项为低温变程跳跃电导率.对硫系玻璃半导体,一般情况下不存在低温下的变程跳跃电导,因此  $\sigma$  只有前三项.

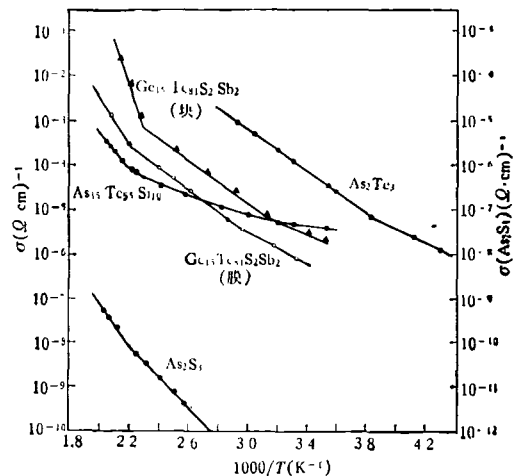


图1 硫系玻璃半导体电导率与温度关系曲线

## 二、样品的制备和电导率的测量

### 1. 样品制备

我们用熔体淬火技术制备了  $\text{As}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{S}_2\text{Sb}_2$  和  $\text{As}_{35}\text{Te}_{55}\text{S}_{10}$  的块状玻璃,经

\* 1980年2月4日收到.